Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

182. BAND, 1. HEFT

MIT 23 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 3. JUNI 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für anlytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München. J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergman
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 182 — Heft 1

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Scharpenseel, H. W., und K. H. Menke, Radiochromatographie mit schwachen β-Strahlern (^{35}S, ^{14}C, ^{3}H). II. Teil. Radiosäulenchromatographie mit Hilfe des Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometers. Mit 9 Textabbildungen 1

Neeb, R., Die colorimetrische Bestimmung kleiner Molybdänmengen nach einem modifizierten Rhodanidverfahren 10

Feigl, F., und V. Anger, Spezifischer Nachweis von m-Nitranilin in der Tüpfelanalyse 13

Helbig, W., Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren. I. Mitteilung. Laboreinrichtung und Arbeitsmethodik. Mit 6 Textabbildungen 15

Helbig, W., Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren. II. Mitteilung. Beitrag zur amperometrischen Plutoniumbestimmung im Mikrogramm-Maßstab. Mit 5 Textabbildungen 19

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

182. BAND

MIT 97 TEXTABBILDUNGEN

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 182. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Berka, A., M. Tichý und J. Zýka, Analytische Studie der Reaktion von einwertigem Silber mit Hydrochinon. Mit 1 Textabbildung 335

Bernstein, D., Quantitative Bestimmung von Lithiumphenyl. Mit 1 Textabbildung 321

Brodersen, K., und U. Schlenker, Zur analytischen Trennung quecksilberorganischer Verbindungen des Typs R-Hg-Br. Mit 2 Textabbildungen . . 421

Castiglioni, A., Gaschromatographie von Äthylendiamin- und Piperazinmischungen. Mit 1 Textabbildung 428

Czerepko, K., Eine neue Methode zum Nachweis von ε-Caprolactam 269

Deshmukh, G. S., V. D. Anand and A. Joseph, Amperometric Titrations with the Help of Selenites. Determination of Cobalt. With 3 Figures in the Text 324

Deshmukh, G. S., V. D. Anand und C. M. Pandey, Spectrophotometric Determination of Cobalt with Cobaltone-I (p-Nitrophenylhydrazone of Diacetylmonoxime). With 4 Figures in the Text 170

Egger, K., Unterscheidung von Glykosidtypen der Flavonole durch Polyamid-Dünnschichtchromatographie. Mit 3 Textabbildungen 161

Erdey, L., F. Paulik, G. Svehla und G. Liptay, Indirekte derivatographische Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium aus einer Einwaage. Mit 1 Textabbildung 329

Feigl, F., und V. Anger, Spezifischer Nachweis von m-Nitranilin in der Tüpfelanalyse 13

Fišerová-Bergerová, V., Bestimmung von Cer in biologischem Material. Mit 1 Textabbildung 270

Gräbner, H.-J., Ein Extraktionsverfahren zur schnellen colorimetrischen Bestimmung kleiner Kupfergehalte in Stählen, Legierungen auf Nickel-Kobalt-Basis und deren Zusätzen bei der Erschmelzung 401

Hahn, H., und R. Wagenknecht, Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. IV. Mitt. Zur quantitativen Bestimmung der Elemente Silicium, Germanium, Phosphor und Arsen durch amperometrische Titration ihrer Molybdatosäuren mit Nitron. Mit 8 Textabbildungen 343

Hartkamp, H., Photometrische Bestimmung mittlerer Kobaltgehalte mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Mit 9 Textabbildungen 259

Helbig, W., Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren. I. Mitteilung. Laboreinrichtung und Arbeitsmethodik. Mit 6 Textabbildungen 15

Helbig, W., Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren. II. Mitteilung. Beitrag zur amperometrischen Plutoniumbestimmung im Mikrogramm-Maßstab. Mit 5 Textabbildungen 19

Helbig, W., Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren. III. Mitteilung. Beitrag zur potentiometrischen Plutoniumbestimmung im Mikrogramm-Maßstab. Mit 3 Textabbildungen 84

Hoffmann, E., Determination of Phenylmercuric Compounds and Total Mercury in Paints 193

Issa, I. M., and M. G. E. Allam, Oxidation of Trivalent Cerium with Potassium Permanganate in Alkaline Solutions. With 3 Figures in the Text . 244

Khalifa, H., and S. W. Bishara, Solochrome Violet R. S. as a New Colorimetric Reagent. Part III. Microdetermination of Molybdenum. With 4 Figures in the Text 96

Kiss, S. A., Mercurimetrische Bestimmung von Thiosulfat. Mit 1 Textabbildung 251

Seite

Korkisch, J., Spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Mikrogrammengen Titan mit dem Azofarbstoff Solochromschwarz RN. Mit 1 Textabbildung 92
Korkisch, J., Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. VIII. Azofarbstoffe als Reagentien zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Zirkonium. Mit 4 Textabbildungen 253
Korkisch, J., and G. E. Janauer, Methods for the Spectrophotometric Determination of Thorium and Tetravalent Uranium by means of the Azodye Solochrome Fast Grey R. A. S. With 3 Figures in the Text 26
Neeb, R., Die colorimetrische Bestimmung kleiner Molybdänmengen nach einem modifizierten Rhodanidverfahren 10
Nilsson, G., Über eine neue Farbreaktion auf Thiosulfate 24
Okáč, A., und M. Vrchlabský, Reaktionen des Glyoxal-bis-(2-hydroxyanils) mit Seltenen Erden und Zinn(II)-salzen 425
Probsthain, K., Die Bromaufnahme von Phenolen, Phenolalkoholen und Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. Mit 1 Textabbildung . . 409
Procházková, L., Über die Anwendung des Chloranilsäureverfahrens zur colorimetrischen Sulfatbestimmung im Wasser. Mit 3 Textabbildungen . . 103
Rao, G. Prabhakar and A. R. Vasudeva Murthy, Potentiometric Titrations in Nonaqueous Cerimetry. With 2 Figures in the Text 358
Salgó, E., M. G. Simon, I. Sarudi und Gy. Középesy, Maßanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalts mit Dikaliumtetrarhodanomercurat(II) 107
Scharpenseel, H. W., und K. H. Menke, Radiochromatographie mit schwachen β-Strahlern (^{35}S, ^{11}C, ^{3}H). II. Teil. Radiosäulenchromatographie mit Hilfe des Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometers. Mit 9 Textabbildungen 1
Schneer, A., T. Halmos und T. Székely, Über die Bestimmung des Borgehaltes von Disiliciumhexachlorid 178
Singh, B., S. S. Sahota and A. S. Narang, Complexometric Estimation of Copper 241
Spauszus, S., C. Schwarz und H.-J. Weigel, Die gravimetrische Phosphorbestimmung in wolframhaltigen Stählen 184
Szabadváry, F., J. Takács und L. Erdey, Untersuchung und analytische Anwendung der p-Hydroxy-m-nitrophenylarsonsäure. Mit 1 Textabbildung 88
Tewari, S. N., Paper Chromatographic Detection of Nitrites in Medico-Legal Cases 37
Uhlich, U., und G. Kresze, Anwendung der Hammett-Gleichung als mögliche Hilfe bei der Festlegung einer NO_2-Deformationsfrequenz in aromatischen Nitroverbindungen. Mit 1 Textabbildung 81
Vecsernyés, L., Spektrochemische Bestimmung von 18 Spurenelementen in Silicium. Mit 3 Textabbildungen 429
Ziegler, M., Extraktiv-photometrische Trennverfahren für Gold. I. Die Extraktion von Gold als Polyäthylenglykol-goldchlorid. Mit 3 Textabbildungen 166

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Moderne physikalische Methoden der analytischen Chemie (H. Kienitz) . . . 197
Gegenseitiger Einfluß von Elementen auf die Strahlungsintensität in der Flamme (N. S. Poluektov und S. B. Popova; N. S. Poluektov und M. P. Nikonova) 197
Flammenphotometrie (A. C. West und W. D. Cooke) 198
Fluorescenzspektrophotometrie (C. A. Parker und W. T. Rees) 198

Seite

Analytische Anwendung der Absorptionskante der Elemente bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen (H. W. Dunn) 198
Säulenchromatographie (P. Vestergaard) 199
Gaschromatographie (W. Simon; W. J. de Wet und V. Pretorius; S. Dal Nogare und W. E. Langlois; F. Drawert, R. Felgenhauer und G. Kupfer; L. R. Durrett; F. A. Fabricio, R. W. King, C. C. Cerato und J. W. Loveland; J. E. Lovelock; R. Lesser; V. Willis; M. Krejčí; J. Janák, M. Krejčí und H. E. Dubský; C. Hishta, J. P. Messerly, R. F. Reschke, D. H. Fredericks und W. Crooke; A. W. Decora und G. U. Dinneen; J. T. Walsh und C. Merritt jr.; E. Haahti, T. Nikkari und E. Kulonen; J. E. Lovelock). Mit 1 Textabbildung 199
Papierchromatographie (H. S. R. Barreto und R. C. R. Barreto) 203
Papierionophorese in Lösungen organischer Puffersubstanzen hoher Ionenstärke (L. N. Werum, H. T. Gordon und W. Thornburg; T. Wieland und E. Fischer) 204
Zeitmessung bei coulometrischen Analysen (F. Vorstenburg und A. W. Löffler) 204
Derivative Polarographie an festen, rotierenden Elektroden in Salzschmelzen (I. D. Pančenko) 205
Hochfrequenztitrimetrie (D. L. Manning und O. Menis) 205
Bestimmung der Elektronigkeit von Elektrodenreaktionen (J. Mašek). Mit 1 Textabbildung 205
Schnelle quantitative Analyse von Nuklidgemischen (D. G. Olson; W. Lee) 206
Messung der Radioaktivität von nicht flüchtigen ^{14}C-markierten Verbindungen (V. I. Majmind, M. I. Lerman und L. A. Nejman) 206
Durch unterschiedliche Färbung der Probenlösungen hervorgerufene Fehler der ^{3}H- und ^{14}C-Messung mit flüssigen Scintillatoren und deren Beseitigung (R. J. Herberg) 207
Neue colorimetrische Anwendungen des Systems Chromat/o-Dianisidin (F. Buscaróns, J. Artigas und C. Rodriguez-Roda: F. Buscaróns und J. Artigas) 207
Bildung von Komplexen aus Chlorotetracyclin-Metallchelaten und verschiedenen organischen Verbindungen (M. Ishidate, T. Sakaguchi, K. Taguchi und S. Kanao) 208
Bestimmung von Kationen mit Hilfe von Thioacetamid und ÄDTA (G. C. Krijn und G. den Boef; H. Flaschka) 208
Säurealizarinschwarz SN als Indicator für die ÄDTA-Titration von Calcium (R. A. Close und T. S. West; R. Belcher, R. A. Close und T. S. West) 209
Hämatoxylin als Indicator bei der chelatometrischen Bestimmung von Wismut und Zirkonium (A. C. S. Costa) 210
Neue Meßzellen zur dielektrischen Werkstoffprüfung (F. Oehme) 210
Anwendung einer unbeweglichen Quecksilberelektrode für mikroanalytische Bestimmungen (Ju. M. Kargin und E. A. Berdnikov) 210
Literatur (P. Nylen und N. Wigren) 435
Flammenphotometrie (H. W. Robinson) 436
Indirekte Spektrophotometrie (C. N. Reilley und G. P. Hildebrand) . . . 436
Spektrophotometrische Analyse von 2-Komponenten-Gemischen (A. L. Glenn) 436
Technik von IR-Absorptionsmessungen adsorbierter Phasen an pulverisierten Festkörpern (M. Courtois und S. J. Teichner) 437
Thermische Stabilität und IR-Spektren von Verbindungen (C. Duval und C. Wadier; C. Duval und C. Wadier) 437
Gaschromatographie (A. I. M. Keulemans und A. Kwantes; G. H. Stewart; H. W. Habgood und W. E. Harris; J. C. Giddings; E. W. Cieplinski und L. S. Ettre; N. Brenner und L. S. Ettre; S. H. Langer, C. Zahn und G. Pantazoplos) 437
Verteilungsskala eines Kationenaustauschers (F. W. E. Strelow) 439
Austauschchromatographische Trennung anorganischer Kationen (G. Alberti und G. Grassini) 439
Papierchromatographie (E. Jackwerth und H.-G. Kloppenburg; E. Jackwerth und H. G. Kloppenburg; W. Matthias) 440

Seite

Polarographie (H. W. Nürnberg; L. N. Ljubimova und V. G. Sočevanov; J. Paściak). Mit 1 Textabbildung 440
Automatische Messungen und Berechnungen in der radiochemischen Analyse (J. N. Rosholt jr. und J. R. Dooley jr.) 441
Ausführung von Tüpfelproben, die zu löslichen gefärbten Reaktionsprodukten führen (H. Weisz und P. W. West; H. Weisz) 442
Indirekte mercurimetrische Bestimmung (M. Wroński; M. Wroński) 442
Beeinflussung der Viscositätsmessung von Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten durch das jeweilig verwendete Viscosimeter (R. McKennell) 443
Messungsfehler in der chemischen Analyse (K. Eckschlager) 443
Nomenklatur der Komplexbildner (Iupac; F. Bermejo, J. Barcelo, A. Prieto und A. Badrinas; C. N. Reilley und M. V. Sheldon; C. N. Reilley und R. W. Schmid; A. M. G. Macdonald) 443
Natriumtetraphenyloborat und seine analytischen Anwendungen (R. Montequi und C. Serrano; H. Flaschka, A. M. Amin und A. Holasek; W. Rüdorff und H. Zannier) 444
Verhalten von Diphenylcarbazon als analytisches Agens (J. Minczewski und W. Żmijewska) 444
7-(4-Sulfo-1-naphthylazo-8-hydroxy-chinolin-5-sulfonsäure als Indicator (G. Guerrin, M. V. Sheldon und C. N. Reilley) 444
Calceinblau (D. H. Wilkins; C. N. Reilley und R. W. Schmid) 445
Tetrahydroxychinon und Natriumrhodizonat (S. P. Singhal und B. D. Jain; B. D. Jain und S. P. Singhal) 446
Analytische Anwendungen der Hydroxamsäuren (W. W. Brandt) 446
Übersicht über Anwendungen der L-Ascorbinsäure als Reduktionsmittel in der chemischen Analyse (S. Baczyk) 446

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur (Hollemann-Wiberg; D. F. Boltz) 39
Bestimmung von Xenon (W. W. Morgan, R. G. Hart, F. C. Miller und W. J. Olmstead) 40
Trennung von Xenon und Krypton (R. C. Koch und G. L. Grandy) 40
Neue Farbreaktion zur Bestimmung von Alkaliionen (F. E. Critchfield und J. B. Johnson) 40
Kalium (D. L. Smith, D. R. Jamieson und P. J. Elving; A. de Sousa) 41
Kupfer (J. H. Billman, N. S. Janetos und R. Chernin; E. Riesz, R. Pollak und R. Zifferer; M.-A. Papafil, D. Furnică und N. Hurduc) 42
Nachweis von Gold(III) (C. J. C. Soriano und E. Jungreis) 42
Beryllium (E. G. Owens II und J. H. Yoe; J. Bril und E. Pruvot) 43
Trennung des Berylliums von Aluminium (K. Vetejška und J. Mazáček) 43
Calcium (J. C. van Schouwenburg; H. L. Watts) 43
Abtrennung geringer Mengen Zink von anderen Metallen durch Extraktion mit Dithizon (D. W. Margerum und F. Santacana) 44
Spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen Cadmium (N. Oi) 45
Bor (L. C. Pasztor und J. D. Bode; L. C. Pasztor, J. D. Bode und Z. Fernando; J. C. Neace) 45
Yttrium (L. S. Serdjuk und G. P. Fedorova) 46
Trennung der Seltenen Erden der ersten „Halbperiode“ (S. Siekierski und I. Fidelis; S. Siekierski und B. Kotlińska) 46
Röntgenfluorescenz-spektrometrische Bestimmung höherer Konzentrationen von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym (D. R. Maneval und H. L. Lovell) 46
Spektrophotometrische Bestimmung von Erbium und Holmium (I. I. Antipova-Karataeva und Yu. I. Kucenko) 47
Uran (P. Berthollet; A. K. Ray und P. Rây; J. Rynasiewicz, R. F. Dufour und D. P. Stricos; R. K. Webster, D. F. Dance, J. W. Morgan, E. R. Preece, L. J. Slee und A. A. Smales) 47

Seite

Trennung und Bestimmung von Uran und Thorium (A. N. Bhat und B. D. Jain; M. A. Stahmann, I. Wolff und K. P. Link; H. R. Eisenhauer und K. P. Link) 48
Trennung von Uran und Protactinium von Thorium durch Extraktion (F. Ichikawa und S. Uruno) 49
Plutonium (W. S. Turnley; C. E. Pietri und J. A. Baglio; P. N. Palej und Čžan Venj-cin; M. T. Kelley, H. C. Jones und D. J. Fisher) 49
Bestimmung von Americium in neutronenbestrahltem Plutonium mit Hilfe der α-Aktivität (J. Bubernak, M. Lew und G. Matlack) 50
Thallium (A. I. Busev und V. G. Tipcova) 51
Bestimmung der wasserlöslichen Kieselsäure (T. Takahashi und S. Miyake) 51
Neues Farbreagens für Blei (A. M. Lukin und G. S. Petrova; L. S. Černaja und R. V. Anufrieva) 52
Titan (V. A. Nazarenko und E. A. Biryuk; H. Wunderlich; P. N. R. Nichols; J. H. Yoe und A. R. Armstrong) 52
Trennung des Titans von Mangan mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie (I. K. Citovič) 53
Radiochemische Trennung von ^{95}Zr und ^{95}Nb durch Extraktion mit Tri-n-butylphosphinoxid (H. Umezawa und R. Hara) 53
Kritische Studie über die gravimetrische Bestimmung von Ammonium als Tetraphenyloborat (F. E. Crane jr. und E. A. Smith) 54
Hydraziniumsulfat (C. Drotschmann und R. Wyatt) 54
Gaschromatographische Stickstoffbestimmung (S. A. Greene und H. Pust; D. H. Smith, F. S. Nakayama und F. E. Clark) 54
Extraktionsverhalten von Arsen(III)-halogeniden im System Wasser-Benzol (K. Tanaka) 55
Wismut (H. Stähle) 55
Vanadium (C. M. Stander) 55
Abtrennung des Niobs oder Tantals von anderen Ionen und ihre gravimetrische Bestimmung (A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee) 56
Bestimmung von Niob, Tantal, Titan und Zirkonium nebeneinander (A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee; I. P. Alimarin und B. I. Frid; A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee; A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee; A. K. Majumdar und J. B. Ray Chowdhury) 56
Reaktionsmechanismus der quantitativen Schwefeldioxidbestimmung in der Luft mit p-Rosanilin und Formaldehyd (R. V. Naumann, P. W. West, F. Tron und G. C. Gaeke jr.; P. W. West und G. C. Gaeke; J. B. Shoesmith, C. E. Sosson und A. C. Hetherington; H. Wieland und C. Schearing; P. Rumpf) 57
Bestimmung von Sulfit und Chlorat nebeneinander (I. E. Flis und T. A. Tumanova) 57
UV-Spektren von neun Sulfaten, drei Chromaten und zwei Nitraten (W. H. Waggoner und M. E. Chambers) 57
Reduktion von Selen(IV) mit L-Ascorbinsäure (A. C. Batalin) 58
Amperometrische Titration von Tellurit mit Kaliumpermanganat (I. M. Issa, R. M. Issa und M. G. Allam; I. M. Issa, R. M. Issa und A. A. Abdel Azim) 58
Papierchromatographische Trennung des Poloniums von Se, Te, RaD und RaE (M. C. Levi und J. Danon) 58
Bestimmung von Molybdän (J. B. Headridge; E. Lassner und R. Scharf; R. Belcher, M. A. Leonard und T. S. West) 59
Wolfram (V. Pfeifer; G. S. Deshmukh und J. P. Srivastava) 59
Bestimmung von Wolfram und Molybdän ohne vorausgehende Trennung (E. Lassner und R. Scharf; E. Lassner und R. Scharf) 60
Fluor (M. C. Harrigan; W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott und J. E. Rein; O. U. Anders; C. P. Wallis; L. Singer und W. D. Armstrong) . . . 61
Chlorid (W. Björk und I. Svensson) 62
Spektrophotometrische Bestimmung von Chlordioxid neben Chlor (M. Lepeintre, J. Dupuy und J. Ouvrard) 63

Seite

Bestimmung von Bromiden und Jodiden nebeneinander (A. DE SOUSA) 63
Polarographische Bestimmung von Mangan (H. A. CATHERINO und L. MEITES; E. T. VERDIER; L. MEITES und S. A. MOROS) 63
Eisen (K. L. MALLIK und B. SEN; H. DIEHL, E. B. BUCHANAN jr. und G. F. SMITH) 64
Bestimmung von Nickel und Kobalt (J. E. ALLAN; A. WALSH; J. E. ALLAN; M. MAMIYA) 65
Photometrische Palladiumbestimmung mit 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol (D. E. RYAN; A. J. RADFORD) 65
Platin, Palladium und Gold (M. BOBTELSKY und M. M. COHEN) 66
Kupfer (K. CZARNECKI; K. B. JACIMIRSKIJ) 113
Chromatographisches Verfahren zur Mikrobestimmung von Kupfer, Nickel, Cadmium und Zink (J. MINCZEWSKI und A. FOŁDZIŃSKA) 114
Ausnutzung des Ionenaustauschvermögens des Papiers zur Cadmium-Indiumtrennung (W. KEMULA und K. BRAJTER) 115
Polarographische Bestimmung von Germanium (N. KONOPIK) 115
Halbquantitative Mikrobestimmung des Gesamtgehaltes an Zirkonium und Hafnium in Lösungen, die komplexbildende Säuren enthalten (A. GÓRSKI und J. MOSZCZYŃSKA; D. L. MANNING und S. C. WHITE) 116
Colorimetrische Vanadiumbestimmung als Vanadylsulfat (M. KRANZ und J. KRYŻNIAK) 116
Trennung und Bestimmung von Niob und Tantal (P. MÜNCHOW) 117
Selen (A. KOTARSKI und Z. MARCZENKO) 117
Komplexometrische Mikrobestimmung von Kobalt mit ÄDTA (R. N. SEN SARMA; R. S. YOUNG und A. J. HALL) 118
Analyse der Caesiumisotope 134 und 137 (M. T. KINSLEY, J. B. CUMMING und H. L. FINSTON) 211
Kupferbestimmung (G. C. KRIJN, C. J. J. ROUWS und G. DEN BOEF; M. ZIEGLER) 211
Gravimetrische Bestimmung von Kupfer und Nickel (A. K. RAY und P. RÂY; A. FÜRTH; DUFF und BILLS) 211
Trennung und spektrophotometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Quecksilber (E. A. HAKKILA und G. R. WATERBURY) 212
Bestimmung von Borsäure (K. KODAMA und H. SHIIO) 213
Coulometrische Bestimmung von Europium und Ytterbium (E. N. WISE und E. J. COKAL) 213
Schnelle Thoriumbestimmung durch Titration mit Fluorid unter Verwendung von Azofarbstoffen als Indicatoren (S. K. DATTA; S. K. DATTA) 213
Spektrophotometrische Bestimmung von Mikromengen Uran (K. MOTOJIMA, H. YOSHIDA und K. IZAWA) 214
Trennung von Uran und Plutonium (F. L. MOORE) 214
Bestimmung von Neptunium (R. W. STROMATT und F. A. SCOTT) 215
Spektralphotometrische Galliumbestimmung (T. PUKAS) 215
Bestimmung von Cyanid und Thiocyanat in Metallkomplexen (B. JASELSKIS und J. G. LANESE) 215
Photometrische Bestimmung von Kieselsäure (H. V. WILSON und J. M. SKINNER) 216
Zirkonium (V. V. SUBBANNA und A. K. BHATTACHARYA) 216
Photometrische Bestimmung von Azidionen (P. J. STAPLES) 217
Identifizierung der bei der Pyrolyse von Natriumhypophosphit in Abwesenheit von Sauerstoff entstehenden Produkte (K. WIECZFFIŃSKI und R. RUDNICKI) 217
Trennung von Spuren radioaktiven Arsens von Germanium (K. SAITO, S. IKEDA und M. SAITO; N. STANFORD, P. F. WYATT und F. G. KERSHAW) . . 217
Amperometrische Titration von Sb^{3+} und SCN^- mit Hypobromitlösung (I. M. KOLTHOFF, W. STRICKS und L. MORREN; G. S. DESHMUKH und M. C. ESHWAR) 218
Bestimmung von geringen Mengen Sulfat als Methylenblau (L. GUSTAFSSON; C. M. JOHNSON und H. NISHITA) 218

Seite

Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) (G. Halliwell; J. L. Lambert; M. E. Vdovenko und N. E. Spivakovskaya) 219
Quantitative Analyse von Mischungen aggressiver Halogene und Halogenverbindungen (J. F. Ellis, C. W. Forrest und P. L. Allen; A. J. P. Martin und A. T. James) 220
Kontinuierliche coulometrische Bestimmung von Halogenionen mit Silberionen (A. Takahashi; A. Takahashi). Mit 1 Textabbildung 220
Bestimmung kleiner Chloridionenmengen nach Volhard in Lösungen hoher Ionenstärke (E. A. Burns und R. F. Muraca) 221
Fällung von Nickel als Dimethylglyoximat aus homogener Lösung (E. D. Salesin und L. Gordon; E. D. Salesin und L. Gordon) 222
Fluorimetrische Bestimmung von Ruthenium neben Osmium (H. Veening und W. W. Brandt; C. V. Banks und J. W. O'Laughlin) 222
Bestimmung geringer Mengen von Natrium und Kalium nebeneinander (L. Adamski, J. Boużyk und K. Józefowicz; G. E. Boyd; R. E. Connally und M. B. Leboeuf) 447
Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Kupfermengen (R. E. Stoner und W. Dasler) 448
Silber (I. Kraljić; F. Feigl und A. Caldas; G. K. Schweitzer und E. T. Bramlitt) 448
Mikrochemischer Nachweis der Elemente Calcium, Strontium und Barium (J. F. Possidoni de Albinati) 449
Flammenphotometrische Barium- und Sulfatbestimmung nach einem verbesserten Verfahren (D. C. Cullum und D. B. Thomas) 449
Dinatriumbariumäthylendiamintetraacetat als Reagens zur komplexometrischen Bestimmung von Zink und Kupfer (F. Sierra-Jiménez und C. Sánchez-Pedreño) 450
Extrahierbarkeit von Zink-, Magnesium- und Berylliumoxinaten mit Isobutylmethylketon (Y. Kakita und H. Gotô) 451
Cadmium (J. C. Baró Graf; I. Grecu, V. Handelsmann und E. Curea; J. Dick und I. Ristici) 451
Quecksilber (J. Weyers; C. Mahr; I. Grecu; E. Chinoporos) 452
Bestimmung von Diboran, Dichlorboran und Trichlorboran (Bortrichlorid) (H. G. Nadeau und D. M. Oaks jr.) 453
Bestimmung von Aluminium, Beryllium und Chrom nebeneinander (W. J. Biermann und H. Gesser; C. Hishta, J. P. Merserly, R. F. Reschke, D. H. Frederichs und W. D. Cook) 453
Spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen von Yttrium (J. P. Young, J. C. White und R. G. Ball; J. S. Fritz, M. J. Richard und W. J. Lane; C. A. Horton und J. C. White) 453
Thermischer Zerfall von Uranylcarbonat und von 4 Natriumuranylcarbonaten (L. G. Stonhill) 454
Thallium (I. P. Alimarin und I. Krausz; H. Koch) 454
Reaktion von Germanium mit Cyanidinchlorid, Naringenin, Tiron, Alizarin S, Hämatoxylin, Hämatein und 4′-Hydroxyphenylfluoron (T. Kanno) . . . 455
Gravimetrische Bestimmung von Blei (P. Stefanescu und I. Stefanescu) . 455
Hydroxylamin (K. Burger, F. Gaizer und E. Schulek) 455
Bestimmung von Nitrit in Mengen unter 20 μg/ml (L. S. Bark und R. Catterall) 456
Maßanalytische Bestimmung von Phosphat- und Sulfationen nebeneinander, besonders in Kunstdünger (E. Bakács-Polgár und L. Szekeres) 456
Austauschverhalten von Mangan(II)-ionen und von Erdalkaliionen (P. Povondra, R. Přibil und Z. Šulcek) 457
Eisen (G. C. Krijn und G. den Boef; K. Kapitańczyk, Z. Kurzawa und Z. Prymiński) 457
Gemeinsame spektrophotometrische Eisen- und Kupferbestimmung mit Methyl-2-pyridyl-ketoxim (D. K. Banerjea und K. K. Tripathi) 459

Seite

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bestimmung von Wasserstoff (M. Přibyl; M. Přibyl) 223
Konduktometrische Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Verbindungen (S. Greenfield; P. F. Holt und H. J. Callow; H. Moneypenny). Mit 1 Textabbildung 224
Halogenbestimmung in organischen Verbindungen durch Metallaufschluß (J. Jeník, M. Jureček und V. Pátek) 225
Qualitativer Nachweis von Jod in anorganischen und organischen Verbindungen (J. G. Sharefkin und H. E. Schwerz; D. Davidson) 225

2. Qualitative und quantitative Analyse

Kohlenwasserstoffgruppenanalyse mit Hilfe von Molekularsieb-Adsorption (J. G. O'Connor und M. S. Norris) 226
Spezifischer Nachweis olefinischer Bindungen (J. G. Sharefkin und T. Sulzberg) 226
Alkohole (E. Michalski und M. Turowska; E. Michalski und M. Turowska; R. Pohloudek-Fabini und T. Beyrich) 227
Identifizierung von aliphatischen Äthern (M. Jureček, M. Hubík und M. Večeřa; M. Večeřa, J. Gasparič und A. Spěvák; J. Borecký, J. Gasparič und M. Večeřa) 228
Trennung primärer Fettamine (J. Nelson und A. Milun) 229
Organische Hydrazinderivate (B. Singh, S. S. Sahota und R. P. Singh) . . . 230
Analyse von Organophosphor- und Thiophosphorverbindungen (C. E. Legate und H. D. Burnham) 230
Bestimmung von niedrigsiedenden Carbonylverbindungen (R. L. Stephens und A. P. Teszler) 230
Charakterisierung von Alkylhalogeniden mit Äthylenthioharnstoff (R. N. Boyd und M. Meadow) 231
Retentionszeit von Formaldehyd bei der Gaschromatographie (A. I. Schepartz und P. E. McDowell; J. W. Ralls) 231
Trennung und Identifizierung von C_3-Aldehyden (J. S. Matthews, F. H. Burow und R. E. Snyder) 232
Nitrile (I. Lysyi) 232
Gaschromatographische Trennung von flüchtigen organischen Säuren in Gegenwart von Wasser (I. R. Hunter, V. H. Ortegren und J. W. Pence) . . . 232
Fettsäuren (T. Seki; T. Seki, H. P. Kaufmann und Z. Makus; H. P. Kaufmann und A. A. Karabatur; H. P. Kaufmann und D. K. Chowdhury; H. P. Kaufmann und H. Schnurbusch) 232
Fettsäureester (B. M. Craig; F. R. Fischer; H. Schlenk und J. L. Gellerman; J. V. Killheffer jr. und E. Jungermann; D. M. Rosie und R. L. Grob) 233
Analyse von Oligosacchariden (G. L. Miller; G. L. Miller, J. Dean und R. Blum) 234
Reduktion aromatischer Nitrogruppen (V. Handwerck, E. Bujard und J. Mauron) 235
Trennung von Phenolderivaten (T. Seki; T. Seki, K. Inamori und K. Sano; T. Seki) 235
Verwendung von stabilisierten Diazosalzen als Sprühreagentien für die Papierchromatographie von Phenolen und aromatischen Aminen (I. A. Pearl und P. F. McCoy) 235
Identifizierung primärer aromatischer Amine nach Überführung in Arylazo-β-naphthole (J. Gasparič, M. Novotná und M. Jureček) 236
Papierelektrophoretische Trennung von Hexan-Hexolen und Inosit-Oxydationsprodukten (M. Trainsel und P. Balatre) 236
Aromatische Ester (E. M. Emery; F. W. McLafferty und R. S. Gohlke) . . 237

Seite

Trennung stereoisomerer Menthole (H. J. Petrowitz, F. Nerdel und G. Ohloff; A. T. James und A. J. P. Martin; E. Cremer und R. Müller) . . . 237
Trennung der Derivate des Pyridins, Chinolins und Indols sowie Aromaten (J. Janák und M. Hřivnáč) 237
Schnelle und genaue Methode zur Bestimmung von Piperazin (G. R. Bond jr.) 238
Bestimmung von Hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazin in Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-s-tetrazin (S. K. Yasuda und R. N. Rogers; E. W. Malmberg, K. N. Trueblood und T. D. Waugh) 238
Identifizierung organischer Verbindungen durch Gaschromatographie (R. Bassette und C. H. Whitnah) 459
Acetylgruppenbestimmung zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen (R. H. Benson und R. B. Turner) 460
Quantitative Bestimmung verschiedener Epoxide in wäßriger oder organischer Lösung (B. J. Gudzinowicz; D. W. Beesing, W. P. Tyler, D. M. Kurtz und S. A. Harrison; A. M. Estham und G. A. Latremouille) 460
Titrimetrische Bestimmung von stickstoff- und carboxylhaltigen silicoorganischen Verbindungen in nichtwäßrigem Medium (A. P. Krešков, V. A. Drozdov und E. G. Vlasova; A. P. Krešков, L. N. Bykova und N. A. Mchitarjan) 461
Papierchromatographisches Verhalten zahlreicher Alkyl- und Arylzinn(IV)-verbindungen (D. J. Williams und J. W. Price) 461
Nachweis von organischen Säuren (H. E. Affsprung und H. E. May; H. H. Willard, L. R. Perkins und F. F. Blicke) 462
Quantitative Bestimmung von zweibasischen C_{10}-Säuren und einbasischen C_9-Säuren (R. C. Bartsch, F. D. Miller und F. M. Trent) 462
Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Lösungen auf Grund des Umsatzes von Natriumazid mit Jod (Z. Kurzawa und Z. Meybaum; Z. Kurzawa) . 463
Auftrennung von Sulfonsäuren und deren Salze (J. J. Kirkland) 463
Bestimmung von m- und p-Kresol (E. Leibnitz, U. Behrens, L. Riedel und A. Gabert) 464
Spektralphotometrische Bestimmung von Benzonitril- und Benzamidlösungen (M. J. Astle und J. B. Pierce) 464

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Colorimetrisches Mikroverfahren zur Bestimmung von Piperazin in Nahrungsmitteln (H. F. Beckman und L. Feldman; M. Fourcy) 118
Bestimmung des Kupfers in stark gefärbten Alkohol-Wassergemischen (Branntwein) (A. Popoff) 119
Pflanzenanalyse nach der Ameisensäuremethode (E. Lehmann und H. Birsgal; E. Lehmann und H. Schanze) 119
Bestimmung von 0,01 ppm 1-Chloro-2-nitrobenzol in Ananasfrüchten (H. Y. Young) 120
Zuckerbestimmung nach Luff-Schoorl (E. L. Krugers; Dagneaux und P. Raymond) 120
Bestimmung des Fettgehaltes in Milch (P. Navellier, R. Brunin und M. Surre) 121
Spektrophotometrische Bestimmung von Fluroral und Uranin in Milch (E. A. Corbin) 121
Mikrobestimmung von Kaliumjodid in Vollsalz (V. Hamann und A. Herrmann) 121
Vitamine (B. Gassmann; B. Gassmann; W. Feldheim; H. Ackermann) . . 122
Calcium- und Magnesiumbestimmung mit ÄDTA in Lebensmittelproben (H. J. Niemöller und H. Beindorf; R. E. Ling) 239
Analytische Beurteilung Südtiroler Weine (A. F. Lindner und A. Patschky; H. Rebelein) 239

Seite

Glycerinbestimmungsmethode in Wein (J. Eisenbrand und M. Raisch; H. Rebelein) 239
Mikrobiologische Bestimmung des Vitamins B_{12} (D. Mücke und W. Dummler) 240

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Uranbestimmung in Erzen mittels Wechselstrompolarographie (B. Breyer und J. R. Beevers; B. Breyer, F. Grutmann und S. Hacobian; B. Breyer und S. Hacobian) 66
Kritischer Überblick über die Anwendbarkeit radiometrischer Methoden zur Bestimmung von Uran und Thorium in Erzen (P. W. de Lange; J. Thommeret; P. W. de Lange; P. W. de Lange) 67
Bestimmung von weniger als 1 ppm bis zu 0,05 ppm Blei in Meteoriten und Gesteinen (R. R. Marshall und D. C. Hess; G. Edwards und D. C. Hess; G. Edwards und H. C. Urey; F. G. Houtermans) 67
Bestimmung von Sauerstoff in Mineralien (I. Iwasaki, T. Katsura und M. Yoshida) 67
Bestimmungsmethode von Mikromengen an Selen in Erzen und Gesteinen (A. A. Sacharov) 67
Flammenphotometrische Lithiumbestimmung in lithiumhaltigen Mineralien (J. L. Kassner, V. M. Benson und E. E. Creitz) 68
Bestimmung von Thorium in Monazitkonzentraten (Ju. A. Černichov, V. F. Lukjanov und A. B. Kozlova) 69
Bestimmung von Phosphat in Silicaten als Molybdänblau (W. Geilmann und G. Tölg) 69
Silberspuren in Bleiglanz (E. J. Bounsall und W. A. E. McBryde; H. Irving, E. J. Ridson und G. Andrew; A. D. Maynes und W. A. E. McBryde; H. Friedeberg) 70
Bestimmung von Niob in Titanerzen und -pigmenten (L. A. Balchin und D. I. Williams) 70
Bestimmung von Eisen und Titan nebeneinander in Titanerzen und Titanschlacken (L. I. Veselago; Mizoguti) 71
Bestimmung von Calcium und Magnesium in Eisenerzen, Schlacken und feuerfesten Stoffen (P. Dickens und P. König; P. Delahay) 72
Direkte Uranbestimmung in Konzentraten durch spektralphotometrische Titration mit Eisen(III)-sulfat (T. M. Florence) 72
Spurenbestimmung von Cadmium in Uranylnitrat (A. Gołkowska) 72
Extraktionsverfahren zur photometrischen Bestimmung von Bleispuren in sehr reinen Thalliumsalzen (A. M. Bulgakova und A. M. Volkova; H. Bode und K. J. Tusche) 73
Photometrische Bestimmung von Bleispuren in Tellursäure bis herab zu 0,1 ppm (C. R. Veale und R. G. Wood; E. B. Sandell) 74
Bekannte Methoden zur Phosphatbestimmung in Düngemitteln (K. D. Jacob und W. M. Hoffman) 74
Bestimmung der Phosphorsäure im Boden (H. Munk) 74
Flüssig-flüssig-Extraktion des Polonium-208-Leitisotopes aus Wismut-Target-Lösungen (F. L. Moore) 75
Bestimmung von freier Säure in verschiedensten Metallbeizen und sauren Lösungen mit hydrolysierbaren Kationen (A. Moskowitz, J. Dasher und H. W. Jamison jr.) 75
Literatur (Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute; F. Sierp; Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker; Rationalisierungs-Kuratorium der Deutschen Wirtschaft; Ministry of Agriculture, Fisheries and Food; H. I. Waterman) 124
Atmosphärische Luft (E. T. Radley; A. J. Blake und B. A. Rose; T. W. Stanley) 127
Gaschromatographische Trennung und Bestimmung von Argon, Sauerstoff und Stickstoff in Gasgemischen (E. W. Lard und R. C. Horn) 129

Seite

Analyse des Gases aus Chlorzellen durch Gaschromatographie (E. E. Neely) . 129
Wasser, Abwasser (C. J. L. Lock und L. C. Bogar; F. I. Brownley jr. und C. W. Howle jr.; G. E. Gordon) 129
Bestimmung des Wassergehaltes in flüssigem Brom (V. F. Bojcova, K. D. Rusinova und N. I. Stepanova) 130
Spektrophotometrische Bestimmung des Kobalts in Kupferlegierungen (G. Lindley) 131
Untersuchung von Gold (M. Miyamoto; M. Miyamoto) 131
Analyse von Wismut, Kupfer und Blei in Elektrolytgold (K. Itsuki und K. Nishino) 131
Bestimmung Seltener Erden in Beryllium-, Uran-, Zirkonium- und Titanmetall, -legierungen und -oxiden und ihre Abtrennung (S. Kallmann, H. K. Oberthin und J. O. Hibbits) 132
Komplexometrische Bestimmung von Thorium und Zirkonium in Magnesiumlegierungen (R. S. Volodarskaja) 133
Spektralanalytische Bestimmung kleiner Cadmiumgehalte in metallischem Zink (B. Czerny-Hołyńska; L. D. Frederickson jr. und J. R. Churchill) . 133
Simultanbestimmung von Kupfer und Eisen in hochreinem Aluminium mit dem Kathodenstrahlpolarographen K 1000 (J. Hetman) 134
Colorimetrische Bestimmung von Eisen in Yttrium oder Yttriumoxid (J. O. Hibbits, W. F. Davis und M. R. Menke) 134
Borbestimmung in Uranproben (H. Onishi, N. Ishiwatari und H. Nagai; M. Suzuki und T. Takeuchi) 134
Bestimmung von Vanadiumspuren in metallischem Uran durch coulometrische Titration (Z. Yoshimori, T. Kawase und T. Takeuchi; N. H. Furman, C. N. Reilley und W. D. Cooke) 135
Bestimmung von Uran-235, besonders auf der Oberfläche der Umhüllung von Uranbrennelementen (D. G. Miller und M. B. Leboeuf) 135
Bestimmung von Uran und Plutonium in U-Pu-Legierungen der radioaktiven Zerfallselemente (R. P. Larsen und C. A. Seils jr.) 136
Abtrennung und Bestimmung von Neptunium-237 in Uran-Spaltprodukten (W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott und J. E. Rein) 136
Colorimetrische Bestimmung von Palladium in Legierungen des Urans mit Spaltelementen (L. E. Ross, G. Kesser und E. T. Kucera; E. R. Alvarez; K. L. Cheng) 136
Schnelle Sauerstoffbestimmung in Titan und Stahl (L. C. Covington und S. J. Bennett) 137
Bestimmung von Aluminium, Magnesium, Beryllium, Uran und Zink in Zirkoniumlegierungen (S. V. Elinson, L. I. Pobedina und N. A. Mirzojan) 137
Bestimmung von Wismut und Blei in Wismut-Bleilegierungen (V. F. Lukjanov und L. I. Sedina) 138
Bestimmung einer Reihe von Elementen in Reinstselen (O. E. Zvjagincev und V. I. Šamaev) 138
Bestimmung von Kupfer und Zink in hochreinem Chrom (T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase) 138
Bestimmung von Thorium in Wolfram und Molybdän (L. N. Aleksandrov) . 139
Eisen, Stahl (K. Abresch und E. Büchel; S. Watanabe; M. Kawahata, H. Mochizuki und T. Misaki; K. Tanaka; D. E. Ryan; L. Kidman, C. L. Darwent und G. White; K. Mukaewaki; W. D. Nordling; W. D. Nordling; J. Vogel, D. Monnier und W. Haerdi; D. Monnier, J. Vogel, W. Haerdi und P. E. Wenger; W. Haerdi, J. Vogel, D. Monnier und P. E. Wenger; D. Monnier, W. Haerdi und J. Vogel) 139
Schnelle Bestimmung von Phosphor in Ferromangan, Ferromolybdän und Ferrovanadin (S. Maekawa und M. Ebihara) 143
Bestimmung von Aluminium in Sonderwerkstoffen, besonders Magnetlegierungen (W. Dübel und W. Flurschütz) 144
Bestimmung von geringen Kobaltgehalten in hochlegierten Metallen (R. C. Rooney; R. C. Rooney) 144

Seite

Analyse hochreinen Nickels für die Halbleiterindustrie mit Verunreinigungen von 10^{-5} bis 10^{-7} % (D. M. Švarc). Mit 1 Textabbildung 145
Schnelle geochemische Bestimmung von Nickel (A. N. Chowdhury und B. Das Sarma) 146
Bestimmung von Spuren Quecksilber in Salzsole, Ätznatron oder in technischer Natronlauge (W. Kemula, W. Brachaczek und A. Hulanicki; W. L. Miller und L. E. Wachter) 146
Titrimetrische Bestimmung oberflächenaktiver Substanzen auf Kalisalzen (G. Blümel; H. Schwerdtner) 147
Spektrophotometrische Bestimmung von Chlorophyll a und b sowie Phäophytin a und b in Pflanzenextrakten (L. P. Vernon; J. P. Sweeney und M. Martin) 148
Spektralanalytische Bestimmung von Germanium und Gallium in Kohlen (A. N. Bronštejn, T. I. Sendulskaja und M. Ja. Špirt) 148
Untersuchung von Erdölprodukten (E. G. Carlson, G. T. Paulissen, R. H. Hunt und M. J. O'Neal jr.) 148
Röntgenfluorescenzspektrometrische Bestimmung von Vanadium-, Eisen- und Nickelspuren in Öl (C. W. Dwiggins jr. und H. N. Dunning) 148
Bestimmung der Zahl und Stellung von Substituenten am Benzolring (T. Chodžaev und A. P. Ibrahimov; N. V. Ždanova und A. A. Michnovskaja) 149
Gaschromatographische Analyse und Identifizierung von hochsiedenden Collidin-Fraktionen (W. Funasaka und T. Kojima) 149
Quantitative Bestimmung von Brenzcatechin und dessen Derivaten in Phenolöl (E. Leibnitz, U. Behrens und H. Czech) 149
Verunreinigungen in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol (K. Palm) 150
Kontrolle des Oxydationsprozesses von Isopropylbenzol (M. A. Kovbuz, R. V. Kučer und E. M. Bugrova) 151
Analyse technischer Methylchlorphenoxyessigsäure (F. Martin und M. Pallière) 151
Bestimmung von Chloridionen in Äthylenglykol (R. B. LeBlanc und R. T. McFadden) 152
Bestimmung von frei vorliegenden Polyäthylenglykolen in kationischen Äthylenoxidkondensaten (J. V. Kilheffer jr. und E. Jungermann) 152
Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl von Wachsen (W. Hessler und H. Marsen) 152
Bestimmung von O-Äthyl-O-p-nitrophenylbenzolthiophosphonat (S. Sato) . . 153
Atmosphärische Luft (R. S. Braman, D. D. DeFord, T. N. Johnston und L. J. Kuhns; L. L. Reed, M. N. Myers und W. W. Sabol; B. E. Dixon und P. R. Kiff; E. Schulek und E. Pungor) 273
Gaschromatographische Bestimmung von Mischungen aus Wasserstoff und Methan (A. K. Galwey; Lovelock) 274
Gaschromatographische Bestimmung von Deuterium in Proben, die Luft enthalten (P. H. Dutch) 275
Nachweis von Sauerstoff in Gasen mit Methylenblau (P. S. Davis) 275
Wasser, Abwasser (R. W. Perkins; E. Auermann; H. M. Eiland; H. L. Krieger, J. E. Gilchrist und S. Gold; C. D. Coryell und N. Sugarman; L. C. Bogar und C. J. L. Lock) 275
Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Natrium (P. L. Kirillov, F. A. Kozlov, V. I. Subbotin und N. M. Turčin). Mit 1 Textabbildung 277
Komplexometrische Aluminiumbestimmung in Magnesiumlegierungen (V. M. Babenišev und O. M. Kuznecova) 278
Untersuchung der Wirksamkeit des Zonenschmelzens bei der Reinigung von Aluminium (W. D. Mackintosh) 279
Bestimmung des ^{235}U-Abbrandes in bestrahltem natürlichem Uran (D. R. McKenzie) 280
Bestimmung von Plutonium in Uran-Brennstofflösungen (F. A. Scott und R. M. Peekema) 281
Bestimmung des ^{131}Jodgehaltes von Uran-Spaltprodukten (W. J. Maeck und J. E. Rein) 281

Seite

Bestimmung von Molybdänspuren in Uran und Uranoxid (T. Yoshimori und T. Takeuchi) 281
Photometrische Analyse von Legierungsbestandteilen und Spaltprodukten in nichtbestrahlten Plutoniumlegierungen (G. R. Waterbury und C. F. Metz) 281
Bestimmung der Halogene in hochreinem Silicium für Halbleiterzwecke (T. Nozaki, T. Kawashima, H. Baba und H. Araki) 282
Analyse eines Reaktorbrennstoffes aus Wismut-Metallegierungen (L. Newman, T. Prach und H. L. Finston) 283
Röntgenfluorescenzspektrometrische Bestimmung der Verunreinigungen und Legierungskomponenten in Tantal (E. A. Hakkila und G. R. Waterbury) 283
Eisen, Stahl (R. M. Cook und G. E. Speight; V. Ramakrishnan; J. Juránek und A. Ambrová; J. Juránek). Mit 1 Textabbildung 284
Bestimmung von Mikrogrammengen an Bor in Legierungen auf Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Titangrundlage (R. B. Golubcova). Mit 1 Textabbildung 285
Spektralanalytische Bestimmung von Beimengungen in Iridium und Rhodium (A. A. Kuranov, V. D. Ponomareva und N. I. Čencova) 286
Bestimmung kleiner Iridiumgehalte in Platin (L. S. Jowanovitz, F. B. McNatt, R. E. McCarley und D. S. Martin jr.; R. Gilchrist und E. Wichers) . 287
Chelatometrische Titration des Bariums neben Calcium und Strontium in Mineralien nach Abtrennung als Bariumchromat (A. de Sousa) 287
Bestimmung von Kieselsäure in Mineralien und schwer aufschließbarem Material (C. B. Belcher und L. B. Skelton) 288
Gewinnung von Uranmetall und Untersuchung der dabei anfallenden Magnesiumfluoridschlacke (J. McKend) 288
Bestimmung von freier Schwefelsäure in Kesselablagerungen (B. G. Balašov und E. Ja. Chyrak) 289
Anwendung der Neutronenbremsung zur Bestimmung der Feuchtigkeit von Schüttgütern (A. K. Val'ter und M. L. Gol'din; W. Kühn; J. L. Putman) 289
Analyse von Gemischen aus Natriumaluminat und Natronlauge (E. Boeck, G. Keil und G. Kunz) 290
Bestimmung von Verunreinigungen und Beimischungen in Titan(IV)-chlorid und Titanweiß (V. Procházková, J. Dvořák, Z. Řezáč und V. Novobilský; I. Beintema und I. Kroonen; I. M. Kolthoff und J. J. Lingane; F. Richter) 290
Bestimmung von Nickel-, Kupfer- und Manganspuren in Natriumtriphosphat (S. Forberg und S. Lundgren) 291
Bestimmung von Natriumhydroxid in Natriumhypochlorit (G. Oplinger) . . 291
Erfassung von Barium- und Strontiumspuren in NaCl- und KCl-Kristallen (J. Trnka) 292
Bestimmung des Carboxylgehaltes von Cellulose und oxydierter Cellulose (A. J. Epstein und M. Lewin; D. Ant-Wuorinen und A. Visapaa; G. F. Davidson; G. F. Davidson und T. P. Nevell) 292
Anwendbarkeit der Ameisensäuremethode zur Bestimmung von Zellstoff, Stärke und Protein in landwirtschaftlichen Produkten (E. Lehmann und H. Birsgal; E. Lehmann und U. Nieschalk) 293
Wechselseitige Störungen bei der spektrochemischen Bestimmung von Additiven in Schmierölen (E. L. Gunn) 293
Octylphenoxyäthanolverbindungen in Benzinen (R. M. Sherwood und F. W. Chapman jr.) 293
Schnelle Bestimmung von Schwefel in Heizölen, die in der Stahlindustrie verwendet werden (W. B. Boyes und H. C. Wilkinson; Z. K. A. Moszynsky; A. E. Beet und R. Belcher; R. A. Mott und H. C. Wilkinson) 294
Verfahren zur chromatographischen Bestimmung von Spuren polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Petroleumwachsen (W. Lijinsky) . . 294
Polarographische Bestimmung von Nitrocyclohexan (A. I. Turjan, Ju. M. Tjurin, P. M. Zajcev und E. A. Karavaeva) 295

Seite

Derivative Potentiometrie von Melamin und Ammelin (V. Kaláb und J. Řepiš) 296
Wirksamkeit von Antioxydantien (Tyo-Taro Tukamoto) 296
Anwendung radioaktiver Isotope zur Analyse von Pflanzenölen (M. Jáky und K. Kaffka; H. P. Kaufmann; H. P. Kaufmann und J. Budwig; H. P. Kaufmann und E. Mohr) 297
Fettsäurezusammensetzung einiger Konjuenöle (H. P. Kaufmann und R. K. Sud; H. Schnurbusch; H. P. Kaufmann und E. Mohr) 298
Semimikrobestimmung von Gesamtfettsäuren und Unverseifbarem in Fetten, Fettsäuren und Seifen (J. H. Benedict) 298
Literatur (R. Weiner) 366
Luft (P. W. West und G. L. Lyles; B. J. Tufts) 366
Gaschromatographische Bestimmung von geringen Mengen Wasserstoff in Helium (A. A. Dackevič, L. P. Žigačeva, G. V. Krasnova, M. D. Lapickaja, A. G. Latuchova und M. B. Mošinskaja; A. A. Dackevič, A. A. Žuckovickij und N. M. Turkeltaub) 367
Bestimmung kleiner Stickstoffbeimengungen in Argon (V. I. Dianov-Klokov und V. A. Saltykova 367
Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel in Stadtgas und ähnlichen Gasen nach einer neuen Verbrennungsmethode (K. Günther; O. Roelen und W. Feisst) 368
Bestimmung von Sulfid und Cyanid in Gasen, in Luft oder in industriellen Abwässern (M. Wroński; M. Wroński und B. Philipp) 368
Erfassung der Gase in Metallen (Ju. A. Kljačko und O. D. Larina) 369
Spektrochemische Bestimmung von Antimon in binären Bleilegierungen (E. Asensi-Alvarez-Arenas und A. Sampedro-Piñeiro) 369
Bestimmung geringer Mengen Kobalt in der Nickel-Chrom-Eisenlegierung Inconel (W. Haerdi, J. Vogel und D. Monnier) 370
Radiochemische Bestimmung von Strontium in Mineralien und biologischem Material (B. A. Loveridge, R. K. Webster, J. W. Morgan, A. M. Thomas und A. A. Smales) 370
Thoriumbestimmung in Mineralien (O. Brieux de Mandirola; J. Bermúdez-Polonio, F. de la Cruz-Castillo und R. Fernández-Cellini) 371
Röntgenfluorescenzspektrometrie von Uran in Mineralien (J. Bermúdez-Polonio, F. de la Cruz-Castillo und R. Fernández-Cellini) 371
Bestimmung der Natriumionenkonzentration von Bodenlösungen (J. di Gleria und K. Darab) 371
Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium in Extrakten von Böden (D. J. David; A. Walsh; B. J. Russell, J. P. Shelton und A. Walsh; D. J. David) 372
Serienanalyse von assimilierbarer Phosphorsäure in Böden (C. Bouvattier) . 372
Bestimmung von Spuren Nickel und Kobalt in Böden (A. Camuñas, E. Mingarra und A. Brú) 373
Radiometrische Kaliumbestimmung in der Betriebskontrolle der Herstellung von Vanadiumkontaktmasse und von Kaliumpermanganat (K. Martínek und J. Gottfried; K. Martínek und J. Gottfried) 373
Polarographische Bestimmung von Kupfer, Zink und Chrom nebeneinander in Katalysatoren (E. T. Saranča und M. G. Dzubenko) 373
Bestimmung der Oberflächengröße von sauren Aluminiumoxid-Silicagel-Mischkatalysatoren (H. A. Benesi) 374
Bestimmung von Mikromengen Magnesium in Pflanzen (E. G. Bradfield) . 374
Colorimetrische Bestimmung des Gesamtschwefels in Pflanzenmaterial (M. S. M. Bosman) 375
Volumetrische Bestimmung phenolischer Hydroxylgruppen in technischen Ligninen (M. I. Čudakov und G. D. Georgievskaja; J. P. Butler und T. P. Czepiel) 376
Papierelektrophoretische und papierchromatographische Untersuchungen an Humussubstanzen (H. W. Scharpenseel; W. Grassmann, K. Hannig und M. Knedel; O. T. Schmidt und R. Lademann; E. C. Bate-Smith;

Seite

W. Flaig und T. Breyhan; R. A. Evans, W. H. Parr und W. C. Evans; A. G. Long, J. R. Quagh und R. J. Stedman; H. Buckles und R. Thelen) 376
Gravimetrische und volumetrische Messungen zum Entgasungsverhalten von Kohlen (H. Luther, O. Abel, U. Kett und K.-C. Traenckner; K.-C. Traenckner) 377
Schnelle und genaue Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen (A. C. Bhattacharya und B. P. Bhaduri; O. Mikl und J. Pech; W. Schöniger) . . 378
Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sowie des Schwefels fester und flüssiger Brennstoffe (W. Radmacher und A. Hoverath; W. Radmacher und A. Hoverath) 378
Spektrographische Bestimmung von Vanadium und Nickel in Erdölprodukten (K. M. Vajsberg und V. G. Zizin) 379
Tüpfeltest für Stickstoffverbindungen in Erdölfraktionen (P. V. Peurifoy und M. Nager; H. Weisz) 379
Quantitative Bleitetraäthylbestimmung in Benzinen (A. Blumenthal; K. H. Braun; E. I. Uvarova und N. M. Vanjarkina) 380
Bestimmung von Vanadium in kleinen Mengen von Ölrückständen (R. J. Nadalin und W. B. Brozda) 381

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Literatur (Medicus-Poethke) 75
Betrachtungen über neuere Richtungen in der pharmazeutischen Analyse (E. Schulek) 76
Qualitative Analyse von Arzneimitteln (C. C. Fulton) 76
Bestimmung der Säurezahl von emulgierenden Alkoholen, Wollwachsalkoholen und flüssigem Wachs (H. J. Bauer und A. Drux) 76
Bestimmung von Methadon und Pethidin (T. Rutschmann) 76
Photometrische Bestimmung von Hydrochlorthiazid und seinem Hydrolyseprodukt (C. R. Rehm und J. B. Smith) 77
Analyse von Steroiden, Alkaloiden, Barbituraten und anderen Arzneimitteln (A. L. Hayden und O. R. Sammul) 78
Sulfanilamide, Vitamine des B-Komplexes und Aminosäuren (K. Hozumi und N. Morita) 78
Spektrophotometrischer Nachweis von S-Alkyl-N-phenylthiuronium-Salzen der Pikrin-, Styphnin- und Pikrolon-Säure (J. Thomas und W. A. Baker) 78
Austesten neuer Glucocorticoidpräparate mit dem NTP-Test (U. Laschet und W. Hohlweg) 78
Alkaloide (M. Rink, R. Lux und M. Riemhofer; P.-H. Balatre und C. Lefèvre; C. Peciar und K. Løinek; M. Popa und M. Sterescu) . . 79
Spektrophotometrische Bestimmung von Amphetamin (C. Milos) 80
Besprechung neuerer analytischer und präparativer Methoden der Pflanzenchemie (O. E. Schultz) 298
Anwendung physikalisch-chemischer Untersuchungsverfahren im Apothekenlaboratorium (K. H. Lüdde) 299
Bestimmung von Aluminium in Arzneipräparaten (A. Kovách und G. Vastagh; H. Flaschka und H. Abdine; P. Wehber) 299
Argentometrische Bestimmung von Gesamtjod in Jodtinktur DAB 6 (E. Keller) 299
Nachweis einer Verfälschung von Radix Pimpinellae DAB 6 (L. Hörhammer, H. Wagner und B. Lay; E. Stahl) 299
Bestimmung von freien und veresterten Alkoholen in ätherischen Ölen (R. Pohloudek-Fabini und T. Beyrich; R. Pohloudek-Fabini und T. Beyrich; T. Beyrich und R. Pohloudek-Fabini) 300
Bestimmung des Geraniolgehaltes von Citronella-Öl (F. H. L. van Os und J. Sissing) 301
Bestimmung von Citronellol in Gegenwart von Geraniol (F. H. L. van Os und E. T. Elema; F. H. L. van Os und J. Sissing) 301

Seite

Bestimmung von Citronellol (F. H. L. van Os und G. D. de Boer) 301
Titration schwacher Säuren, wie Barbitursäuren, Sulfonamide und Säurekomponenten von Alkaloidsalzen (E. Mutschler und H. Rochelmeyer) 302
Identifizierung von Barbituraten an Hand ihrer IR-Absorptionsspektren (B. Cleverley) 302
Spektrophotometrische Bestimmung von Barbitursäurederivaten in pharmazeutischen Präparaten (F. A. Rotondaro) 302
Bestimmung von Eugenol in pharmazeutischen Präparaten (J. C. Demetrius jr. und J. E. Sinsheimer) 303
Analyse von Acetylsalicylsäure, Acetophenetidin und Coffein in Mischungen mit Antihistaminen, Codeinsalzen oder Barbituraten (R. F. Heuermann) 303
Auftrennung und Bestimmung der Rhabarber-Anthrachinone mittels Elektrophorese, Gegenstrom-Verteilung und Papierchromatographie (G. M. Nano; J. W. Fairbairn; B. Sansoni und R. Klement) 304
Quantitative Bestimmung der Anthrachinone von Rheum palmatum L. (W. Floret) 304
Elektrophoretisch-colorimetrische Bestimmung von Frangula-Oxymethylanthrachinonen neben Phenolphthalein in flüssigen pharmazeutischen Präparaten (M. Sterescu und V. Pelloni) 305
Trennung von Terpen- und Hydrophenylpropankörpern in ätherischen Ölen (E. Stahl und L. Trennheuser) 306
Nachweis von Ascorbinsäure in Vitaminpräparaten (A. Gouds-Waard) . . . 306
Chloramphenicol (S. Leclercq; G. Franchi und C. Pellerano; M. Pesez) . . 306
Alkaloide (R. H. Cundiff und P. C. Markunas; C. L. Ogg, W. W. Bates jr., E. Cogbill, L. S. Harrow und E. L. Petersen; R. K. Cundiff und P. C. Markunas; A. L. Hayden und O. R. Sammul; A. Baerheim Svendsen; T. G. Alexander; J. Zarnack und S. Pfeifer) 307
Reinheitsprüfung auf Calciumionen bei Arzneibuchpräparaten (H. Wojahn und E. Boll; E. Krogh-Svendsen und F. Reimers; L. Mittelmann) . . 381
Bestimmung von Arsen und Antimon in organischen Verbindungen, besonders in Arzneimitteln (G. Patriarche) 382
Prüfung pharmazeutischer Präparate auf Sulfationen (H. Wojahn und E. Boll; J. Zimmermann und F. Reimers) 382
Mikroanalytischer Nachweis einiger natürlicher und synthetischer Diuretica (H. Kala) 383
Bestimmung kleiner Gehalte an Oxalsäure in dem Lacton der Glucoheptonsäure (M. Traiter) 383
Colorimetrische Bestimmung von Piperonylbutoxid in technischen Proben und in Piperonylbutoxid-Pyrethrum-Musterproben (J. J. Velenovsky) . . . 384
Trennung von Sphingosin und Dihydrosphingosin durch Papierchromatographie mit umgekehrten Phasen (K.-A. Karlsson; H. E. Carter, W. P. Norris, F. J. Glick und R. Harris) 384
Barbituratnachweis (M. Pesez; R. Lecoq) 384
Bestimmung von Phenergan (P. Spacu und E. Antonescu) 384
Klassifizierung von arzneilich verwendeten Phenothiazinderivaten (F. Eiden und H.-D. Stachel) 385
Ionenaustauschmethode zur Bestimmung von Cantharidin in Cantharis (W. Kamp) 385
Bestimmung von 1,3-Dimethyl-4-amino-5-nitrosouracil (H. Marciszewski und A. Grzeskiewicz; O. Manoušek, M. Konupčík und J. Davídek) . . 385
Alkaloide (H. Bukowska und J. Gierłowska; C. M. F. Wirth; C. Maiorovici und Z. Cojocaru; C. Rösler, S. Pfeifer und F. Weiss; R. Miram und S. Pfeifer; M. Bucur; P. P. Suprun; W. Grabowicz und N. Twierdochlebow; R. E. Booth; J. Bayer; M. Šaršúnová, J. Tölgyessy und J. Majer) 386

Seite

4. Analyse von biologischem Material

Bestimmung von Natrium und Kalium im Serum (J. B. Willis; A. Walsh; B. J. Russel, J. P. Shelton und A. Walsh; J. B. Willis) 153
Komplexometrische Bestimmung des Kaliums in den Erythrocyten (W. Herbinger und W. Hubmayer) 153
Bestimmung von Magnesium in Serum, Vollblut, Erythrocyten und Harn (E. Schmid und M. Seibold) 154
Bestimmung von Magnesium und Calcium im Urin mit ÄDTA (H. Wolff) . . 154
Bestimmung von 20—400 μmg Sulfat in 10 μl-Proben biologischen Materials (B. Spencer; K. S. Dodgson und B. Spencer; R. J. Bertolacini und J. E. Barney II) 155
Röntgenfluorescenzspektrometrische Chlor- und Schwefelbestimmung in Serum (S. Natelson und B. Sheid; S. Natelson und B. Sheid) 155
Colorimetrische Mikrobestimmung des Eisens (M.-A. Papafil und A. Kleinstein) 156
Nachweis einiger Amine im Harn (J. Ratcliffe und P. Smith) 156
Nachweis und Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure und ihrer Derivate in Mengen von 0,5 μg bis 10 mg/ml (Y. Lembrez, J. Storck und B. Terlain) 156
Aminosäuren (J. Opieńska-Blauth, M. Sanecka und M. Charezińśki; E. A. Moffat und R. I. Lytle; G. Braunitzer; S. Moore und W. H. Stein; M. Vigneron; M. Szwaj und M. Kańśki; J. Fischl; R. P. Ekins; K. Whitehead und D. Beale) 157
Colorimetrische Bestimmung von Glutathion in Erythrocyten (T. D. Stevenson, B. L. McDonald und S. Roston; G. L. Ellman; R. R. Grunert und P. H. Phillips) 159
Bestimmung des β-Lipoproteingehaltes in Blutserum (M. Ledvina) 159
Bestimmung der Gesamtphosphatide in der Cerebrospinalflüssigkeit (W. W. Tourtellotte, F. M. Parker und R. N. De Yong; O. H. Lowry, N. R. Roberts, K. Y. Leiner, M.-L. Wu und A. L. Farr; W. W. Tourtellotte, A. J. Vander, B. A. Skrentny und R. N. De Yong) 160
Fermentative Bestimmung von Galaktose-1-phosphat in Erythrocyten (H. N. Kirkman und E. S. Maxwell; E. P. Anderson, H. M. Kalckar, K. Kurahashi und K. J. Isselbacher) 160
Radiometrischer Nachweis von Tritium-markiertem Tetracyclin in Serum und Plasma von Versuchstieren (E. I. Takesue, G. Tonelli, L. Alfano und D. A. Buyske) 310
Vergleichende mikroanalytische Untersuchung von venösem und Capillar-(Fingerspitzen)-Blut (C. L. J. Vink und A. A. Kroes; J. G. Reinhold) . . 311
Untersuchung über die besten Bedingungen bei der alkalischen Veraschung zur Bestimmung von proteingebundenem Jod im Serum (O. P. Foss, L. V. Hankes und D. D. van Slyke; S. B. Barker, M. J. Humphrey und M. H. Soley; L. V. Hankes, L. Lutwaak und D. D. van Slyke) 311
Optimale Bedingungen zur Fraktionierung des menschlichen Serums durch Celluloseacetat-Elektrophorese und zum Anfärben der Fraktionen mit Lissamin Grün (C. J. Brackenridge; J. Kohn; C. J. Brackenridge) . . 312
Exakte und schnelle quantitative Eiweißbestimmung im Urin (A. Härtel; G. Hausdorf) 312
Chromatographische Trennung von Serumlipoproteinen an Glaspulversäulen (L. A. Carlson) 313
Direkte Chromatographie von Serumlipiden ohne vorherige Extraktion (G. V. Marinetti und E. Stotz; G. V. Marinetti, M. Albrecht, T. Ford und E. Stotz; G. V. Marinetti, J. Erbland und J. Kochen; G. V. Marinetti, J. Erbland, M. Albrecht und J. Kochen; G. V. Marinetti, J. Erbland, M. Albrecht und E. Stotz; G. V. Marinetti, J. Erbland, J. Kochen und E. Stotz) 313
Nachweis und Bestimmung von Spuren 3,4-Benzpyren in biologischem Material (J. Pavlů und J. Šula; F. J. Ritter und J. Hartel; R. L.

Seite

Cooper; J. Pavlů und J. Šula; E. Maly; J. F. Thomas, B. D. Tebbens, M. Mukai und E. N. Sanborn) 314
Nachweis von Phosphatiden in Säugetierzellen (E. H. Strickland und A. A. Benson; C. De Duve, B. C. Pressman, R. Gianetto, R. Wattiaux und F. Appelmans; R. M. C. Dawson; B. Maruo und A. A. Benson) 314
Neue spektrophotometrische Mikrobestimmung von Schwefelsäureestern in Sulfatidfraktionen (F. J. Witmer und J. H. Austin; M. Lees; J. Austin) 315
Bestimmung der reduzierenden Corticosteroide im Harn (W. Staib und W. Teller; W. Teller und W. Staib) 315
Thiochrommethode zur Bestimmung von Vitamin B_1 im Harn (Ju. F. Udalov und N. A. Čelnokova) 316
Nachweis von Natriumanilin-N-glucopyranosiduronat (T. Inoue) 316
Papierchromatographischer Nachweis von Histamin (K. Flemming; K. K. Koessler und M. T. Hanke) 317
Quantitative Mikrobestimmung von Histamin in Gewebsextrakten (N. Matussek; N. Matussek; C. Code und F. C. McIntire) 317
Papierchromatographische Auftrennung und UV-spektrophotometrische Bestimmung von Coffein, Antipyrin und Phenacetin in Gewebe und anderem biologischen Material (R. Bonnichsen, A. C. Maehly und S. Nordlander) 317
Chromatographie von Nucleotiden, Nucleosiden, Pyrimidinen und Purinen an Aktivkohle (R. L. Stambaugh und D. W. Wilson) 318
Nachweis der Endnucleoside in Polyribonucleotiden (R. Dulbecco und J. D. Smith) 318
Bestimmung der Carboxylendgruppen mit Carboxypeptidase in $H_2{}^{18}O$ und ihre Anwendung auf Aldolase (A. Kowalsky und P. D. Boyer) 319
Modifikationen zu 2 Methoden zur Bestimmung von Amylase (M. Somogyi; M. Somogyi) 319
Konservierung kleiner Blutproben mit Kieselgurtabletten und Bestimmung von Cholinesterase, „alkalischer" Phosphatase und Harnstoff in diesen Proben (R. A. Simmonds; K. B. Augustinsson; H. O. Michael; O. A. Bessey, O. H. Lowry und M. J. Brock; D. Seligson und H. Seligson) 320
Mikrobestimmung der Prothrombinaktivität im Blut (G. E. Phillips, H. F. Luddecke, J. S. Breuchaud und J. G. Lenahan) 320
Beobachtungen zur serochemischen Subfraktionierung mit Hilfe der Polarographie (M. Büchner; R. Brdička und V. Kalous) 389
Gleichzeitige flammenphotometrische Natrium- und Kaliumbestimmung in biologischen Flüssigkeiten (P. A. Bott; J. A. Ramsay, R. H. J. Brown und S. W. H. W. Falloon) 390
Bestimmung von μg-Mengen Gold in biologischen Flüssigkeiten (J. F. Goodwin und A. J. Bollet; W. D. Bloch und O. H. Buchanan) 390
Komplexometrische Bestimmung von Calcium in Trichloressigsäureextrakten aus Knochen, Zahnbein und Zahnschmelz (J. A. Weatherell; K. Mori; S. M. Weidmann und H. J. Rogers) 390
Bestimmung von Strontium-90 in Knochengeweben, Milch und Pflanzen (J. Goffart; H. H. Willard und E. W. Goodspeed) 391
Spektrophotometrische Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Blut (H. Feinberg, M. Alma und J. Petzold; W. H. Crosby, J. L. Munn und S. W. Furth) 391
Bestimmung von butanolextrahierbarem Jod im Serum (D. Klein und J. M. Chernaik) 392
Quantitative Trennung von Cholinestern (E. Heilbronn und B. Carlsson; E. Heilbronn) 392
Chromatographische Abtrennung von serinhaltigen Phosphatiden aus Rattenhirn (C. Long, B. Shapiro und D. A. Staples) 393
Aminosäuren (J. Seto; P. Drude; S. Moore und W. H. Stein; E. A. Talley und W. L. Porter; F. W. van Klaveren und G. Vaillancourt; H. G. Knauff, P. Dieterle und H. Zickgraf; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; F. G. Fischer und H. Dörfel; P. Edman; J. Sjöquist; J. Sjöquist; J. Sjöquist; W. Gerok; K. Hannig; D. H. Spack-

Seite

MAN, W. H. STEIN und S. MOORE; Z. KURZAWA; Z. KURZAWA und A. SUSZKA; Z. KURZAWA; Z. KURZAWA; Z. KURZAWA; D. CAVALLINI, C. DEMARCO, B. MONDOVI und L. TENTORI; J. BLASS und M. RAYNAUD; M. RAYNAUD, J. BLASS und A. TURPIN; F. SANGER; H. FRAENKEL-CONRAT, J. I. HARRIS und A. L. LEVY; R. R. PORTER; H. N. EISEN und M. TABACHNIK). Mit 1 Textabbildung 393
Trennung von Jodtyroessigsäuren (F. BRESCIANI und G. SALVATORE) 397
Bestimmung der Sulfhydryl-Gruppen in reduziertem Keratin (H. H. STEIN und J. GUARNACCIO; D. GODDARD und L. MICHAELIS; W. PATTERSON, W. GEIGER, L. MIZELL und M. HARRIS) 397
Serummucoidbestimmung nach der Winzlerschen Methode (T. M. ASHER und G. R. COOPER; R. J. WINZLER; A. G. GORNALL, C. J. BARDAWILL und M. M. DAVID) 398
Ultramikromethode zur Bestimmung der Glucose in biologischen Flüssigkeiten unter Verwendung von Glucoseoxydase (G.R. KINGSLEY und G. GETCHELL) 398
Papierchromatographie von Heparin und verwandten schwefelhaltigen Mucopolysacchariden (L. SPOLTER und W. MARX) 399
Elektrophoretisches Verhalten von Adrenalin und Arterenol als Reinsubstanz in Harn bzw. Serum (W. GROSS und E. AMBS; W. v. STUDNITZ und A. HANSON) 399
Bestimmung von Methämoglobin im Blut (G. E. MARTIN, J. I. MUNN und L. BISKUP; W. H. CROSBY, J. I. MUNN und F. W. FURTH) 399
Bestimmung von Hyaluronidase am Tier (G. VALETTE und C. MASSÉ; G. VALETTE und M. RANSON) 400
Schnelle spektrophotometrische Bestimmung von Monoaminoxydase (H. WEISSBACH, T. E. SMITH, J. W. DALY, B. WITKOP und S. UDENFRIEND) 400

5. Toxikologische Analyse

Anwendung der Gaschromatographie für toxikologische Untersuchungen und im kriminalistischen Labor (W. J. CADMAN und T. JOHNS) 240
Bestimmung flüchtiger organischer Substanzen (M. FELDSTEIN) 240
Namen- und Sachverzeichnis 465

Institut für Bodenkunde der Universität Bonn (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Mückenhausen) und Institut für Tierzucht und Tierfütterung der Universität Bonn (Direktor: Prof. Dr. H. Havermann)

Radiochromatographie mit schwachen β-Strahlern (^{35}S, ^{14}C, ^{3}H)

II. Teil*

Radiosäulenchromatographie mit Hilfe des Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometers

Von

H. W. Scharpenseel und K. H. Menke

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Dezember 1960)

Im ersten Teil der Arbeit[4] wurden die verschiedenen radiochromatographischen Meßverfahren behandelt. Bei der Radiosäulenchromatographie von ^{35}S-, ^{14}C- oder ^{3}H-markierten Substanzen ist die Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometrie die Methode der Wahl. Das Säuleneluat kann entweder direkt im Durchfluß durch eine Plastik-Scintillator-Spirale, oder aber nach vorheriger Mischung mit Toluol + Äthanol (3:2) + organischem Scintillator beim Durchfluß einer Glasspirale gemessen werden. Die verschiedenen sich hier ergebenden Möglichkeiten sollen an Hand einiger Beispiele der säulenchromatographischen Trennung ^{35}S-, ^{14}C- und ^{3}H-markierter Verbindungen verglichen werden.

In Tab. 3 des ersten Teils dieser Arbeit[4] wurden die Meßausbeuten bei Füllen der verschiedenen Plastik-Scintillatorschlauch-Spiralen und -Spulen mit ^{35}S-, ^{14}C- und ^{3}H-Präparaten in wäßriger Lösung für verschiedene Photomultiplierspannungen und Diskriminatorkanäle wiedergegeben. Der Nulleffekt änderte sich bei den unterschiedlichen Einstellungen nur unwesentlich und betrug 20—35 Impulse/min.

1. Als erste Arbeitsgrundlage wurden die wäßrigen Eluate durch Plastik-Scintillatorschlauch-Spulen geleitet (Teil I, Abb. 5), die in unmittelbaren Kontakt mit den Photomultipliern des Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometers gebracht sind. Die Meßwerte werden gemäß Teil I, Abb. 3[4] direkt auf einen Schreiber übertragen, das Eluat wird nach der Durchflußaktivitätsmessung in einem Fraktionssammler aufgefangen zur weiteren chemischen Aufklärung der die radioaktiven Gipfel verursachenden Substanzfraktionen.

* I. Teil: Scharpenseel, H. W., u. K. H. Menke: diese Z. **180**, 81 (1961).

Diese Sequenz von säulenchromatographischer Trennung, direkter Aktivitätsaufzeichnung im Durchfluß und anschließender weiterer Identifizierung der aktiven Fraktionen, z. B. mittels Papierchromatographie, Elektrophorese oder Absorptionsspektrometrie, ist von fast universeller Anwendbarkeit. Im folgenden sind einige radiosäulenchromatographische Untersuchungen als Beispiele durchgeführt, wobei wegen der relativ hohen Zahl der dabei anfallenden Fraktionen Hydrolysate mit radioaktiven Aminosäuren als Ausgangssubstanz gewählt wurden.

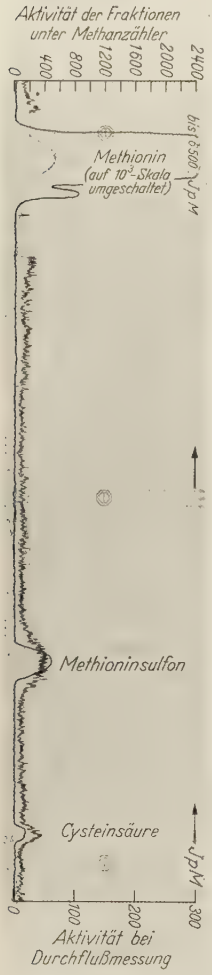


Abb. 1
Aktivitätskurven einer ^{35}S-Methioninprobe

A. Abb. 1 zeigt die Aktivitätskurven einer Methioninprobe, wie sie einerseits nach unmittelbarer Durchflußmessung des Eluats (Schreiberkurve), zweitens bei individueller Aktivitätsmessung der einzelnen auf V 2 A-Schälchen eingedampften Fraktionen (eingezeichnet) mit dem Methandurchflußzähler, erzielt wurden. Die Übereinstimmung der Gipfellagen und relativen Aktivitätsniveaus ist eindeutig.

B. In einem weiteren Ansatz wurde das dialysierte Säurehydrolysat einer vorher entfetteten, allseitig ^{14}C-markierten Strohprobe säulenchromatographisch aufgetrennt. Abb. 2 zeigt die Durchflußaktivitätskurve sowie die anschließend aus den Fraktionen mittels der Tüpfelanalyse auf Papier nach Menke[3] ermittelte Aminosäureverteilung und die den papierchromatographisch identifizierten Aminosäuren entsprechenden Filmschwärzungen (nach Bedecken mit Röntgenfilm), denen die Lage der reinen Vergleichssubstanz (Ninhydrinfärbung auf dem Papier) aufgetragen ist.

Ein Papainhydrolysat des Strohmaterials wurde in gleicher Weise chromatographisch aufgetrennt. Ein Vergleich der Aktivitätskurven nach Durchflußmessung sowie nach anschließender Messung der getrockneten Fraktionen in V 2 A-Schälchen unter dem Methandurchflußzähler geht aus Abb. 3 hervor. Das Hydrolysat war leicht viscos, so daß die Säule die individuellen Aminosäuren nicht in allen Fällen scharf trennte. Abb. 4 zeigt einen Ausschnitt der Radiopapierchromatogramme, mit deren Hilfe neben Ninhydrinfärbung und Filmschwärzung die Identifizierung

bei Cochromatographie reiner Vergleichsaminosäurepräparate mit den entsalzten Eluatfraktionen[5] erzielt wurde.

C. Ein ^{3}H-Huminsäurehydrolysat ergab nur geringe Aktivitätsgipfel bei der Durchflußmessung, da der Plastik-Scintillatorschlauch bei

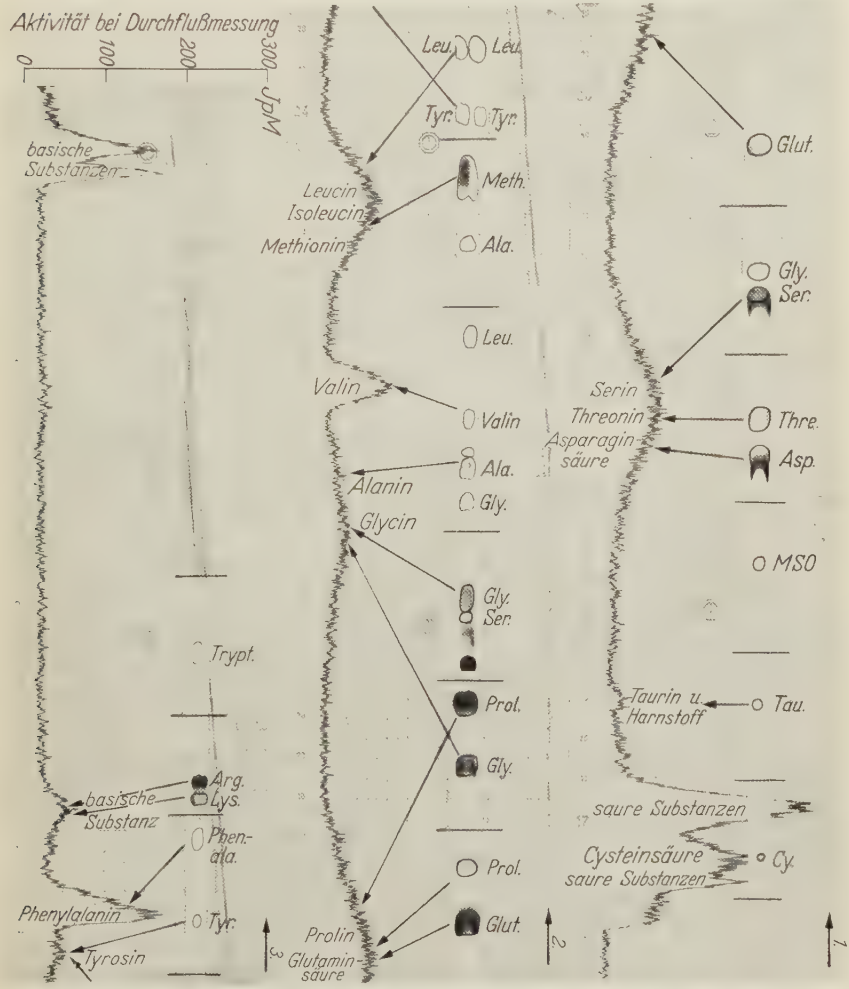


Abb. 2. ^{14}C-Aminosäuren einer hydrolysierten Strohprobe

0,7 mm innerem Durchmesser wegen der äußerst geringen Reichweite des Tritiums nur sehr geringe Ausbeuten (etwa 10^{-2} %, siehe Teil I, Tab. 3) für die schwache β-Strahlung zuläßt. Abb. 5 zeigt die Durchflußaktivitätskurve mit der aufgetragenen Aminosäure-Verteilungskurve.

2. Als zweiter experimenteller Ansatz wurde das Mischen der wäßrigen Eluate mit Toluol + DPO + POPOP (9 Teile) und Alkohol (6 Teile) — das an sich wirksamere Dioxan scheidet hier aus preislichen Gründen aus — mit Hilfe einer Tropfcapillare oder einer Dosierpumpe* vor dem Einleiten in eine Glasspirale (Abb. 6) zwischen den Photomultipliern des Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometers erprobt.

Abb. 3. ^{14}C-Aminosäuren eines Papainhydrolysats von allseitig ^{14}C-markiertem Stroh

Der Mischvorgang erfolgt durch eine vibrierende Zunge am Ende des engen Plastikschlauchs, aus dem gleich oberhalb durch feine Löcher das wäßrige Eluat austritt (Abb. 7). Von den beiden Systemen in Abb. 6 erwies sich die Spirale als besser, da sie einer Vermischung der fraktionierten Substanzen während des Durchlaufs eine wesentlich geringere Spielbreite einräumt als das andere geknickte Röhrchen. Bei gutem Reflektor treten keine Koinzidenzverluste durch Verwendung der Spirale auf. Ihr Volumen von 10 ml (5 mm innerer Durchmesser) entspricht bei 1:30-Verdünnung des Eluats mit Toluol-Alkohol einer Eluatmenge von 0,33 ml, ist also ähnlich dem Volumen der Plastik-Scintillatorspiralen und -spulen. Für ein Gesamteluat von 600 ml (Aminosäuretest an 1 m-Dowex 50×8-Säule) sind also 18 l

* Zum Beispiel stopfbuchsenfreie Dosierpumpen E. Haage, Mülheim/Ruhr oder LKB-Präzisions-Mikropumpe Miniflow, Colora, Lorch, Württemberg oder Lewa Labor-Dosierpumpe HK, Leonberg b. Stuttgart.

Toluol-Alkohol-Scintillatorgemisch notwendig. Dies verteuert die Messung mit flüssigem Scintillator erheblich gegenüber der Verwendung von Plastik-Scintillatorschlauch und isoliert ihre breitere Anwendung auf jene Isotope, die derzeit noch schlecht durch das vorhandene Plastik-Scintillatormaterial bestimmbar sind, z. B. ^{3}H und ^{55}Fe. Zu beachten ist bei der Durchflußmessung nach Mischen mit Scintillatorlösung auch, daß das Eluat nicht wie bei Plastik-Scintillatorschlauch

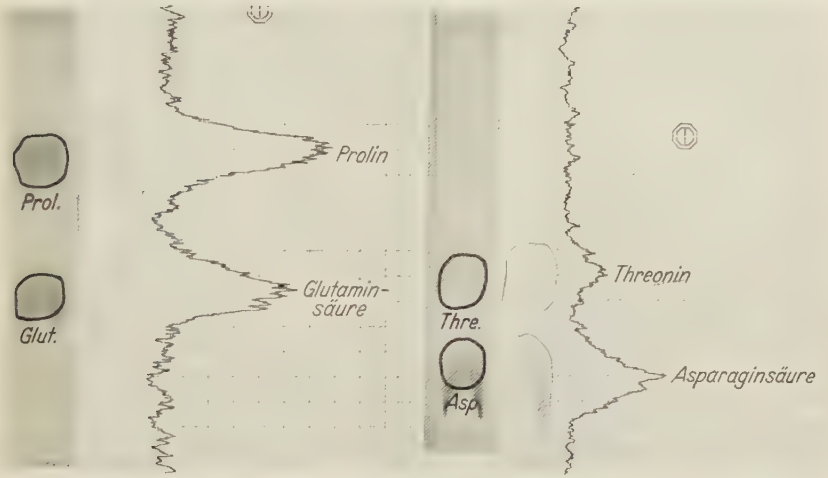


Abb. 4. Radiopapierchromatogramme von Vergleichsaminosäurepräparaten

am Ende durch einen Fraktionssammler weiter zur Verfügung steht; denn selbst nach Verdampfen von Toluol und Alkohol verbleiben die Oxazole, welche durch die übliche Entsalzung[5] am Ionenaustauscher nicht entfernt werden. Weiterhin bildet sich durch Zusätze zu den Puffern wie BRIJ (BRIJ 35 = Polyäthylenglykoläther) und Thiodiglykol wie durch die Salze des Puffers, die bei der Aminosäuretrennung verwandt werden, bei Mischung mit Toluol und Alkohol manchmal ein weißflockiges Sediment, das zu Verstopfungen und Änderungen der Durchflußrate in der Spirale Anlaß geben kann. Da normales Jenaer Geräteglas 20 sehr ^{40}K-arm ist, kann die Spirale im Interesse niedrigen Nulleffekts aus diesem Material gefertigt sein. Die Tabelle enthält die Meßausbeuten von ^{35}S-, ^{14}C- und ^{3}H-Proben in Toluol + Scintillator wie auch im ternären System Toluol-Äthanol-Wasser (18:12:1), wobei letztere natürlich erheblich hinter den auch von Guinn[1] untersuchten optimalen Ausbeuten in reiner Toluollösung zurückbleiben.

Säulenchromatographische Auftrennung ^{3}H-markierten Insulinhydrolysats, mit anschließender Aktivitätsmessung, wurde durch v. Holt u. Mitarb.[2] zum Studium der Austauschbarkeit des Wasserstoffs und Tritiums in den verschiedenen Aminosäuren herangezogen.

A*. Wir unterwarfen wiederum ein Hydrolysat allseitig ^{14}C-markierten Strohs der säulenchromatographischen Trennung — diesmal bei fortlaufender Mischung (1:30) mit Toluol-Äthanol (3:2) und gelöstem Scintillator (DPO) — und der nachfolgenden Aktivitätsdurchflußmessung in einer Glasspirale von 10 ml Inhalt (0,33 ml Säuleneluat). Abb. 8 zeigt die Aktivitätskurve mit einigen stärker sauren Fraktionen zu Beginn, dem Spektrum der Aminosäuren, und stärker basischen Verbindungen im Nachlauf bei regenerativer Behandlung der Säule mit 0,2 n Natronlauge.

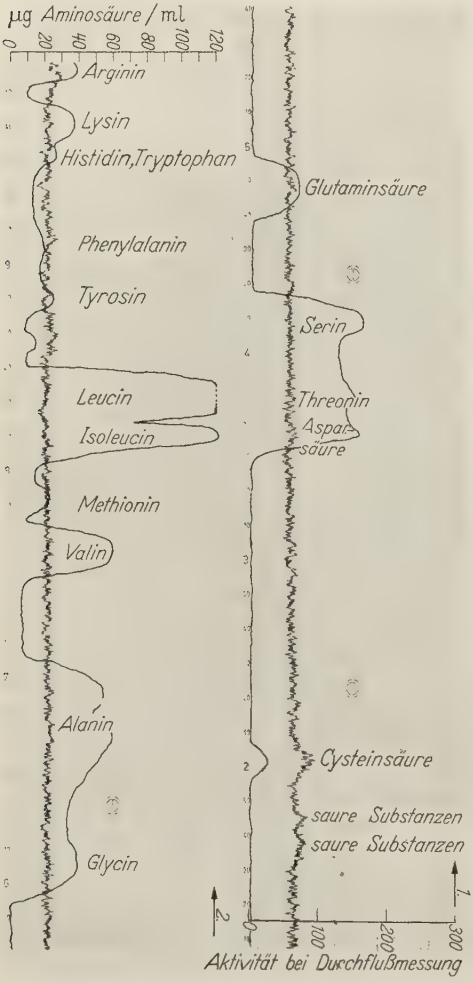


Abb. 5. Aminosäureverteilung eines ^{3}H-markierten Huminsäurehydrolysats

B*. Auch das Hydrolysat der tritiummarkierten Braunhuminsäure wurde in gleicher Weise fraktioniert und nach Mischung mit Toluol + Äthanol + DPO + POPOP der Durchflußaktivitätsmessung im Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometer unterworfen. Abb. 9 zeigt wiederum die Aktivitätskurve mit der Lage der einzelnen Aminosäuren. Die Trennung der radioaktiven Aminosäuren ist hier wie in den voraufgehenden Darstellungen nur als ein relativ kompliziertes Beispiel für die Anwendung der Radiosäulenchromatographie gebracht worden. Das Arbeitsprinzip ist natürlich universell anwendbar. Verschleppte Gipfel sind sowohl bei A* wie auch B* auf Substanzausflockung zurückzuführen — vorwiegend des Polyäthylenglykoläthers BRIJ 35, der den Puffern nach Moore u. Stein zugesetzt wird, wie den Salzen des Puffers, wobei in der am tiefsten liegenden Durchflußspirale (Abb. 7) durch die

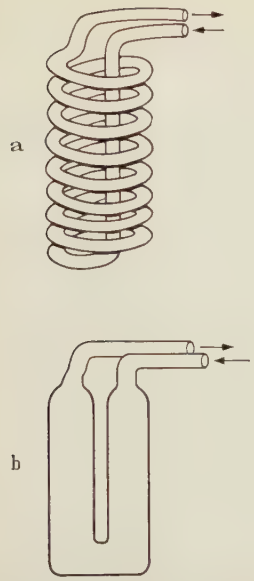


Abb. 6 a und b. Durchflußanordnung für flüssigen Scintillator in Toluol-Alkoholmischung. a Durchflußspirale aus Jenaer Geräteglas; b Durchflußgefäß, für beide Photomultiplier direkt einsichtig

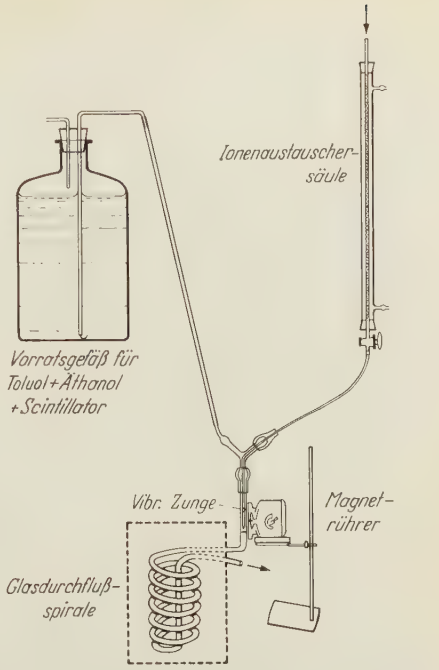


Abb. 7. Durchflußmessung mit flüssigem Scintillator (in Toluol-Äther)

Tabelle. *Meßausbeute von ^{35}S, ^{14}C und ^{3}H bei Variation von Photomultiplierspannung und Breite des Meßkanals in einer Glasspirale*
(Systeme: Toluol + DPO + POPOP und Toluol + Äthanol + H_2O + DPO + + POPOP)

PMP-Spannung V	Meßkanal	Toluol + DPO + POPOP Ausbeute %				Toluol-Alkohol-H_2O + DPO + POPOP Ausbeute %			
		^{35}S	^{14}C	^{3}H	O-Effekt ipm	^{35}S	^{14}C	^{3}H	O-Effekt ipm
900	10—50	19,13	15,9	0,069	15	2,26	2,43	0,017	18
	10—75	17,64	14,07	0,093	28	3,07	2,0	0,026	34
980	10—50	30,1	25,6	0,34	16	4,88	6,44	0,084	23
	10—75	34,76	27,44	0,47	24	8,82	7,37	0,081	32
1060	10—50	*32,43*	*27,15*	1,39	20	10,53	10,71	0,384	21
	10—75	*38,4*	*34,93*	1,55	33	15,44	12,76	0,362	48
1140	10—50	23,72	21,84	2,92	29	14,53	*12,18*	0,965	42
	10—75	33,0	32,2	3,17	41	20,49	*16,49*	0,975	50
1220	10—50	13,13	14,68	*3,74*	47	*15,43*	10,9	1,36	52
	10—75	24,91	24,68	4,49	57	*22,19*	15,55	1,47	61
1300	10—50	10,87	11,22	3,38	53	13,19	8,38	*1,37*	56
	10—75	17,69	18,84	*4,80*	75	20,26	13,38	*1,82*	88
1380	10—50			2,49	78			1,0	84
	10—75			3,99	101			1,6	109

von diesem Sediment hier festgehaltene Aktivität zum Nullwert erholung erzeugt wird. Es ist bei der Durchflußmessung im verwendeten System Tolnol-Äthanol-Wasser danach zu achten, daß Ausfällungen

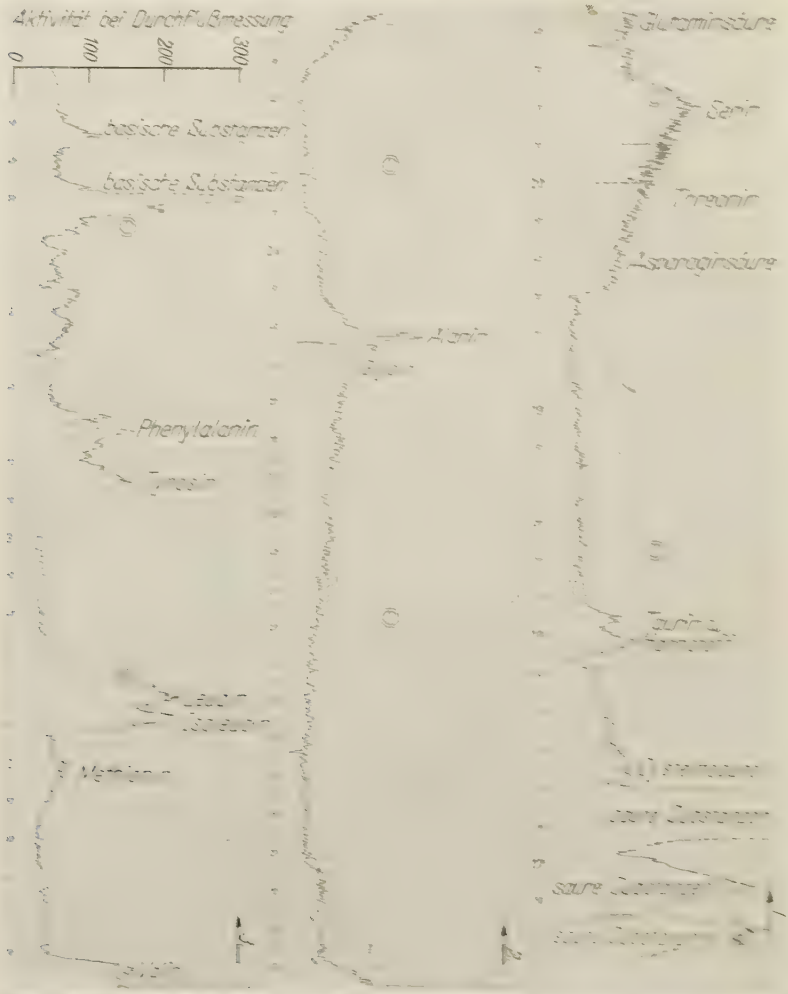


Abb. 8. Aktivitätskurve der getrennten Aminosäuren aus [illegible] (siehe Text)

vermieden werden. Da die sonst notwendige periodische Unterbrechung der Elution zum Durchblasen und Durchspülen der Teflonschlauch-Glasspiralverbindung natürlich eine Störung des Arbeitsganges bedeutet und überdies wegen der erforderlichen konstanten Lagerung der Spirale sowie absoluter Lichtabschirmung der Kühlmäntel

in der sich Zuleitung, Spirale und Photomultiplier befinden, sehr zeitraubend ist.

Zusammenfassung

Die radiosäulenchromatographische Trennung und Messung von ^{35}S-, ^{14}C- und ^{3}H-markierten Substanzen mit Hilfe der Flüssigkeits-

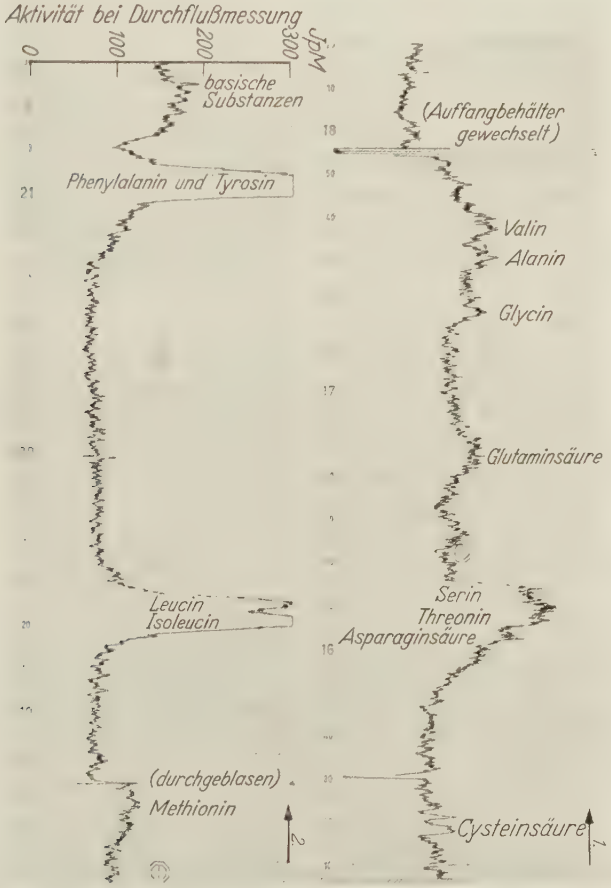


Abb. 9. Aktivitätskurve der getrennten Aminosäuren eines ^{3}H-markierten Huminsäurehydrolysats (siehe Text)

Scintillations-Spektrometrie ist an einigen Beispielen illustriert. Es kommen zwei verschiedene methodische Ansätze zur Durchführung:

1. Durchflußmessung des wäßrigen Säuleneluats in einer Plastik-Scintillator-Spirale,

2. Durchflußmessung nach vorheriger Vereinigung des wäßrigen Säuleneluats mit einem Toluol-Äthanolgemisch (2 : 1) in einem

Verhältnis von 1 Teil Eluat zu 30 Teilen Toluol-Äthanol mit organischem Scintillator.

Während die erste Methode sich für ^{35}S- und ^{14}C-markierte Verbindungen sehr gut eignet, ist die Meßausbeute für ^{3}H-Proben wegen des ungünstigen Oberflächen/Volumen-Quotienten zu niedrig.

Die zweite Methode andererseits besitzt wegen des erheblich höheren Aufwandes an Kosten und Arbeit für ^{3}H-markierte Proben ihre besondere Bedeutung, während ^{35}S- und ^{14}C-markierte Proben genügend hoher spezifischer Aktivität einfacher in der Plastik-Scintillator-Spirale gemessen werden.

Bei dem uns zur Verfügung stehenden radioaktiven Ausgangsmaterial lagen etwas unterschwellige spezifische Aktivitäten vor, so daß die Säulen überladen werden mußten, was sich abträglich auf die Trennfähigkeit der Säule für die einzelnen Komponenten auswirkte. Materialien für die radiosäulenchromatographische Trennung sollten mindestens eine spezifische Aktivität von 10 μc/g besitzen.

Literatur

[1] Guinn, V. P.: Liquid Scintillation Counting, N. Y., Pergamon Press, 1958, S. 166. — [2] v. Holt, C., J. Nolte u. L. v. Holt: U.N. Atom. Confer. Geneva 1958, 15/P/979. — [3] Menke, K. H.: diese Z. **172**, 423 (1960). — [4] Scharpenseel, H. W., u. K. H. Menke: diese Z. **180**, 81 (1961). — [5] Stein, W. H.: J. biol. Chemistry **201**, 45 (1953).

Dr. H. W. Scharpenseel, Institut für Bodenkunde der Universität, Bonn, Nußallee 1

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Molybdänmengen nach einem modifizierten Rhodanidverfahren

Von
Rolf Neeb

(Eingegangen am 20. Januar 1961)

Das für die colorimetrische Bestimmung des Molybdäns vielbenutzte Rhodanidverfahren[3] besitzt den Nachteil, daß die entstehende Färbung meist nur mit solchen organischen Lösungsmitteln auszuschütteln ist, die leichter als Wasser sind und sich zum Teil noch merklich in diesem lösen. Den letzten Nachteil besitzt auch das von Johnson u. Arkley[1] zur Extraktion vorgeschlagene Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Isoamylalkohol (1 : 1), das zwar eine spezifisch schwerere gefärbte Phase gibt, aber eine gewisse Konstanz des Volumens der wäßrigen Phase erfordert.

Reagiert nun die bei genügendem Rhodanidzusatz als Anion vorliegende Molybdän(V)-verbindung mit geeigneten schweren organischen Kationen, so ergeben sich möglicherweise durch nichtpolare organische Lösungsmittel extrahierbare und für analytische Zwecke geeignete Verbindungen. Nach KOLLING[2] ist die mit Tetraphenylarsoniumchlorid entstehende Verbindung in Chloroform löslich. Eine Überprüfung der Brauchbarkeit dieser Reaktion zu analytischen Zwecken ergab, daß die Löslichkeit dieser Verbindung in Chloroform zu gering ist, um für die colorimetrische Bestimmung des Molybdäns geeignet zu sein*. Das entsprechende Tetraphenylphosphoniumsalz erwies sich aus gleichen Gründen als ungeeignet. Gut brauchbar dagegen sind substituierte Phosphoniumsalze, wie Benzyltriphenylphosphoniumchlorid und vor allem o-Dichlorbenzyltriphenylphosphoniumchlorid (Eulan NK**), dessen Molybdän(V)-rhodanidverbindung aus salzsauren Lösungen durch Chloroform extrahierbar ist. Über die Anwendung dieses Reagenses zur colorimetrischen Bestimmung des Molybdäns wird hier kurz berichtet***.

Experimenteller Teil

Nach Bildung der Molybdän(V)-rhodanidverbindung in der üblichen Weise[3] wird die Phosphoniumsalzlösung zugesetzt und die Lösung mit Chloroform extrahiert. Die vom Volumen der wäßrigen Lösungen weitgehend unabhängige Färbung der organischen Phase ist bei gedämpftem Tageslicht längere Zeit haltbar. Das Absorptionsspektrum entspricht dem der wäßrigen Lösung. Gemessen wird bei 468 nm. Aus 5—60 ml der wäßrigen Lösung ist mit 10 ml Chloroform die Extraktion der gefärbten Molybdänverbindung bei einmaligem Ausschütteln praktisch vollständig.

Arbeitsvorschrift. Zu 20—40 ml der 0,5—1,5 salzsauren Molybdänlösung (0,5—10 μg Mo) gibt man 0,5 ml 3%ige $FeCl_3$-Lösung, 1 ml 40%ige KSCN-Lösung und 2,0 ml $SnCl_2$-Lösung (40%ig; 1,5 n HCl). Nach etwa 3—5 min setzt man 3 ml einer 1%igen Eulan NK-Lösung zu und extrahiert die durch Fällung des schwerlöslichen Phosphoniumrhodanids getrübte Lösung mit 10 ml Chloroform. Nach einigen Minuten haben sich die Phasen getrennt. Enthält die Lösung bereits viel Eisen, erübrigt sich ein $FeCl_3$-Zusatz. Gegebenenfalls muß dann mehr $SnCl_2$-Lösung zugegeben werden.

Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens geht aus Tab. 1 hervor, in der die statistischen Angaben für verschiedene Molybdänmengen angeführt sind. Die Extinktionsmessungen erfolgten mit dem Spektralphotometer PMQ II (Zeiss) (d = 50 mm).

* Bei Anwesenheit von viel Molybdän und wenig KSCN entsteht eine rotviolette Verbindung, deren Arsoniumsalz gut in $CHCl_3$ löslich ist. Bei längerem Stehen und Überschuß von KSCN wechselt die Farbe nach Orangerot, unter Ausscheidung einer gleichgefärbten, in der organischen Phase unlöslichen Verbindung.

** Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

*** In gleicher Weise ist auch die Bestimmung des Rheniums, Niobs und Wolframs möglich.

Neutralsalze sowie kleinere Mengen von Fluorid und Phosphat sind ohne Einfluß auf die Bestimmung (siehe Tab. 2).

Tabelle 1. *Reproduzierbarkeit des Verfahrens*

Vorgelegt Mo (μg)	Mittelwert der Ext.-Messungen*	Standardabweichung s	Relative Standardabweichung (%)	Vorgelegt Mo (μg)	Mittelwert der Ext.-Messungen*	Standardabweichung s	Relative Standardabweichung (%)
0	0,031	0,002	6,8	6,25	0,636	$0{,}006_1$	1,0
1,25	0,153	$0{,}003_2$	2,1	9,35	0,917	0,019	2,1
3,12	0,320	$0{,}004_9$	1,5	12,50	1,24	0,027	2,1
5,0	0,516	$0{,}006_8$	1,3				

* Mittelwert aus jeweils 12 Einzelbestimmungen.

Von den übrigen Elementen geben Rhenium(VII), Wolfram(VI) und Platin ebenfalls Färbungen, 2 mg Platin entsprechen dabei 4—5 μg Mo, 500 μg W entsprechen etwa 0,5 μg Molybdän. Ein 50facher Überschuß an Wolfram führt daher nur zu geringfügig höheren Molybdänwerten (siehe Tab. 2). In stärker salzsauren Lösungen nimmt die Wolframfärbung erheblich zu und stört dann merklich. Die Rheniumfärbung ist vergleichbar mit der des Molybdäns, so daß bereits kleinere Rheniummengen abgetrennt werden müssen. Einige Milligramm V, Ti und CrO_4^{2-} sind ohne Einfluß auf die Molybdänbestimmung. Kupfer gibt einen weißen Niederschlag (CuSCN), der sich an den Phasengrenzen absetzt, ohne die Bestimmung des Molybdäns zu beeinträchtigen. Bei Anwesenheit von Kobalt entsteht nach Zusatz der Phosphoniumsalzlösung eine Blaufärbung, die anfangs in Chloroform löslich ist, beim Umschütteln aber rasch verschwindet. Größere Urangehalte führen zu leichten Minuswerten.

Tabelle 2. *Bestimmung des Molybdäns neben Neutralsalzen und verschiedenen Elementen (gegeben 4,00 μg Mo)*

Zusatz	gefunden Mo (μg)	Abweichung (μg)
10 mg PO_4^{3}	4,02	+0,02
10 mg F^-	4,08	+0,08
100 mg F^-	4,02	+0,02
100 mg $NaNO_3$	4,00	±0
500 mg $AlCl_3 \cdot$ aq	3,95	−0,05
500 mg $CaCl_2$	4,01	+0,01
500 mg $MgSO_4 \cdot$ aq	3,98	−0,02
5 mg Ti + 1 mg V^V	4,03	+0,03
5 mg Ti + 1 mg V^V	4,04	+0,04
2 mg CrO_4^-	4,05	+0,05
5 mg Co + 5 mg Cu	4,01	+0,01
5 mg Co + 5 mg Cu	4,01	+0,01
200 μg W + 5 mg V + 5 mg Ti	4,25	+0,25
200 μg W + 5 mg V + 5 mg Ti	4,19	+0,19
10 mg U	3,83	−0,17
1,5 mg U	3,91	−0,09
10 mg Co + 2 mg Cu	4,05	+0,05
10 mg Pb + 10 mg Bi^{III} / 10 mg Sb^{III}	3,96	−0,04
10 mg Pb + 10 mg Bi^{III} / 10 mg Sb^{III}	4,00	±0

Tab. 2 enthält einige Belege zur Molybdänbestimmung neben Neutralsalzen und verschiedenen Elementen, die die Brauchbarkeit des Verfahrens in den angeführten Fällen zeigen.

Zusammenfassung

Die aus rhodanidhaltigen Molybdänlösungen nach Reduktion mit $SnCl_2$ entstehenden anionischen, gefärbten Molybdänverbindungen sind nach Zusatz substituierter Phosphoniumsalze mit Chloroform extrahierbar und können zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Molybdänmengen (0,5—10 μg) herangezogen werden. Arbeitsvorschrift, Reproduzierbarkeit und Störungen des Verfahrens werden angegeben.

Literatur

[1] Johnson, C. M., u. T. H. Arkley: Analyt. Chemistry **26**, 572 (1954); vgl. diese Z. **144**, 239 (1955). — [2] Kolling, C. W.: Trans. Kansas Acad. Sci. **58**, 436 (1955); vgl. Chem. Abstr. **1956**, 16506 e. — [3] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York 1959.

Priv.-Doz. Dr. Rolf Neeb,
Institut für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

---

Laboratorio da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil
und Forschungslaboratorium Lobachemie, Wien

Spezifischer Nachweis von m-Nitranilin in der Tüpfelanalyse

Von
F. Feigl und V. Anger

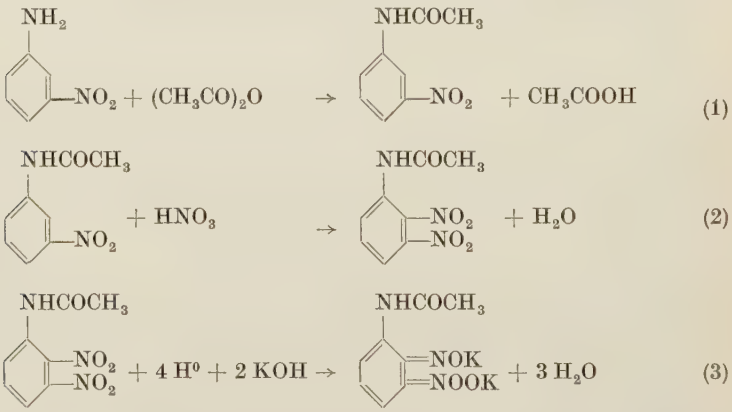
(Eingegangen am 23. Januar 1961)

Neuerdings ist an zahlreichen Beispielen gezeigt worden, daß zum Nachweis und zur Unterscheidung von isomeren organischen Verbindungen Tüpfelreaktionen an Stelle von physikalischen Methoden, oder zugleich mit diesen, vorteilhaft verwendet werden können[3]. Es besteht somit die Aussicht, dieses neue Anwendungsgebiet der Tüpfelanalyse zu erweitern durch die Aufsuchung von chemischen Nachweisen, die für bestimmte Isomere charakteristisch sind. Im Rahmen einschlägiger Studien wurde ein neuer Nachweis für m-Nitranilin entwickelt, dem das chemische Verhalten von Nitrierungsprodukten dieser Verbindung zugrundeliegt.

Wender[8] hat festgestellt, daß das durch Acetylierung von m-Nitranilin leicht zugängliche m-Nitroacetanilid im Gegensatz zu den

Acetylverbindungen der Isomeren bei Nitrierung fast ausschließlich o-Dinitroacetanilid bildet. Von diesem Nitrierungsprodukt war zu erwarten, daß es sich analog wie die Stammverbindung o-Dinitrobenzol verhalten müsse. Diese Verbindung gibt in alkalischem Medium bei Zusatz von geeigneten Reduktionsmitteln eine intensive Blauviolettfärbung[6,7], was in der Tüpfelanalyse zum Nachweis von als Wasserstoffdonor fungierenden organischen Verbindungen sowie zum Nachweis von o-Dinitrobenzol verwertet worden ist[2,4] (vgl. auch[1]). Nach Kuhn u. Weygand[5] beruht die Farbreaktion auf der Bildung von wasserlöslichen Alkalisalzen einer zweibasischen orthochinoiden Nitronsäure, die durch Umlagerung des primär entstehenden o-Nitrophenylhydroxylamins entsteht.

Tatsächlich wurde gefunden, daß m-Nitranilin nach Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und anschließendem Abdampfen mit konz. Salpetersäure einen Rückstand hinterläßt, der nach Zusatz von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natronlauge eine intensive Violettfärbung gibt. Es handelt sich bei dieser Farbreaktion zweifellos um den Eintritt folgender Teilreaktionen:



Die Realisierung von (1) bis (3) gelingt in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse ohne Beeinträchtigung durch etwa anwesende o- oder p-Nitraniline und ermöglicht dadurch einen spezifischen Nachweis des m-Isomeren.

Arbeitsweise. Eine kleine Menge der Probe oder der Verdampfungsrückstand eines Tropfens der Probelösung wird in einer Mikroeprouvette mit einem Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt und kurz erwärmt. Dann wird 1 Tropfen Salpetersäure zugesetzt und vorsichtig durch Erwärmen im Glycerinbad (120° C) abgedampft; hierbei ist es vorteilhaft, die Dämpfe aus der Mikroeprouvette mit einer an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossenen Capillare abzusaugen. Der Rückstand wird mit je 1 Tropfen 2%iger wäßriger Phenylhydrazinchlorhydratlösung und 2 n Natronlauge versetzt. Bei positivem Ausfall der Reaktion tritt eine Violettfärbung auf. — Erfassungsgrenze: 5 μg m-Nitranilin.

Literatur

[1] Bose, P. K.: diese Z. **87**, 110 (1932). — [2] Feigl, F., J. R. Amaral u. V. Gentil: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 726; vgl. diese Z. **162**, 140 (1958). — [3] Feigl, F., u. V. Anger: diese Z. **181**, 160 (1961). — [4] Feigl, F., u. L. Vokač: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 101; vgl. diese Z. **150**, 307 (1956). — [5] Kuhn, R., u. F. Weygand: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1969 (1936). — [6] Meisenheimer, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4174 (1903). — [7] Meisenheimer, J., u. E. Patzig: Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1161 (1919). — [8] Wender, H.: Gazz. chim. ital. **19**, 230 (1889).

Prof. Dr. F. Feigl, Laboratorio da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro (Brasilien)

Zentralinstitut für Kernphysik Rossendorf, Bereich Radiochemie
(Bereichsleiter Prof. Dr.-Ing. K. Schwabe)

Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren

I. Mitteilung

Laboreinrichtung und Arbeitsmethodik

Von
W. Helbig

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Januar 1961)

Sowohl quantitative als auch qualitative Untersuchungen von Stoffmengen unter einem Mikrogramm bereiten im allgemeinen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Die Ergebnisse sind oft schlecht reproduzierbar, oder die Analysen können nur mit Hilfe komplizierter Apparaturen durchgeführt werden.

Ausgehend von der Überlegung, daß sowohl Empfindlichkeit qualitativer Nachweisreaktionen als auch die Genauigkeit quantitativer Bestimmungen mit sinkender Konzentration der Reaktionspartner abnehmen, arbeiteten A. A. Benedetti-Pichler u. Mitarb.[2–5] eine Analysenmethode aus, die unter der Bezeichnung Ultramikroanalyse in die Literatur eingegangen ist.

Bei diesem Verfahren hält man das Probenvolumen so klein (meist unter einem Mikroliter), daß selbst bei Analysen von Mikro- und Nanogrammmengen die analytisch üblichen Konzentrationen eingehalten werden können. Dadurch lassen sich z. B. sonst nicht erreichbare Löslichkeitsprodukte überschreiten, bei potentiometrischen oder amperometrischen Titrationen gut auswertbare Kurven erhalten und die Anwendung stark verdünnter und daher schlecht titerbeständiger Maßlösungen kann vermieden werden.

Diese Vorteile haben später eine Reihe von Forschern erkannt und die Methode weiter ausgebaut[1,6-8,10-12]. Da sich die im Vergleich zu den Makroverfahren zu untersuchenden Stoffmengen bzw. Probenvolumina um den Faktor 10^5 -10^7 verringern, werden gewisse optische und mechanische Hilfsmittel unvermeidbar.

Nahezu alle Operationen müssen unter dem Mikroskop durchgeführt und kontrolliert werden. Zur sicheren Handhabung und Führung der einzelnen weiter unten angeführten Geräte machen sich sogenannte Mikromanipulatoren notwendig (Abb. 1).

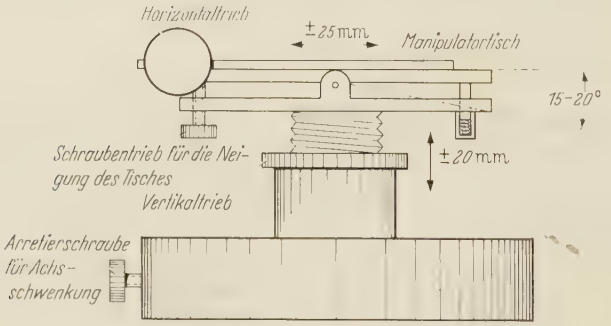


Abb. 1. Prinzipskizze eines einfachen Mikromanipulators

Die Proben selbst befinden sich in sogenannten Microconi (Abb. 2). Letztere stellen 1—2 mm lange Capillarröhrchen von etwa 0,5—2 mm lichter Weite dar, deren hinteres Ende verschlossen und zur besseren Handhabung mit einem etwa 10 -15 mm langen Stielchen versehen ist. Sie können etwa 0,3—5 μl Flüssigkeit aufnehmen und aus dünnem Glasrohr relativ einfach hergestellt werden[8]. Um Verluste durch Adhäsion zu vermeiden, werden die Coni, wie auch alle weiteren Glasgeräte, mit einer Siliconölemulsion hydrophobiert. In ein mit Bohrungen versehenes Plexiglasklötzchen können die Coni während der Analyse mit ihren Stielen horizontal eingeschoben werden und gewinnen so einen festen Halt.

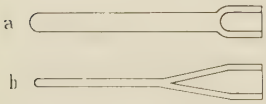


Abb. 2. Mikroconi. a brauchbarer Conus; b ungeeigneter Conus (zu dünner Stiel, zu spitz ausgezogen)

Um die rasche Verdampfung des Lösungsmittels aus den Reaktionsgefäßen weitgehend einzuschränken, werden letztere mitsamt dem Träger in einer sogenannten Feuchtekammer untergebracht (Abb. 3). Die Feuchtekammer besteht im wesentlichen aus einem mit feuchter Watte ausgelegten einseitig offenen Plexiglaskästchen, das auf dem Kreuztisch des Mikroskopes befestigt werden kann.

Kleine Flüssigkeitsmengen werden mit einer Mikropipette übertragen (Abb. 4). Die Pipette besteht aus einem Schraubentrieb (*G*) und einer 0,5—1 mm starken und etwa 60 mm langen, an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogenen Capillare (*B*). Diese ist durch eine Gummidichtung (*A*) mit dem Pipettenkörper verbunden. Ein mit dem Schraubentrieb verlöteter Kolben (*F*) bewegt eine Sperrflüssigkeit (dest. Wasser) und erzeugt so beim Betätigen des Triebs in der Capillare einen entsprechenden Unter- bzw. Überdruck, der die Probe in die Pipettenspitze eintreten läßt oder daraus wieder entfernt. Die Sperrflüssigkeit bleibt stets von der aufgenommenen Probe durch ein Luftpolster getrennt. Da auch die Pipetten-

capillare hydrophobiert ist, treten nur geringfügige Adhäsionsverluste auf[8]. Ebenso wird eine Verunreinigung der Sperrflüssigkeit durch die aufgenommene Probe und umgekehrt weitgehend vermieden. Mit derartigen Pipetten können noch wenige nl (1 nl = 10^{-9} l) pipettiert werden.

Die Abtrennung von Niederschlägen erfolgt durch Zentrifugieren. Dazu ist eine leistungsfähige Zentrifuge erforderlich. Das Volumen des Sediments kann unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Ocularschraubenmikrometers gemessen und daraus beim Vorliegen von Vergleichsproben auf die Menge des gefällten Elements geschlossen werden[8].

Ist eine Probe zu erwärmen, dann schmelzt man den die Probe enthaltenden Conus, zusammen mit einer hinreichenden Menge Lösungsmittel ähnlicher Zusammensetzung, in ein Glasröhrchen ein und erwärmt. Verdampfung der Probe und isotherme Destillation zwischen Probe und mit eingeschlossenem Lösungsmittel lassen sich dadurch einschränken.

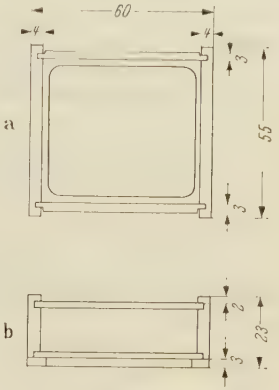
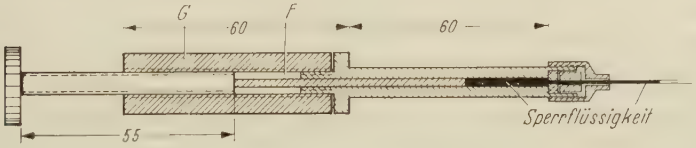


Abb. 3. Feuchtekammer. a Aufsicht; b Schnitt

Bei Abrauchoperationen erhitzt man die Probe am besten durch einen unter den Conus geschobenen, elektrisch beheizten, dünnen Platindraht (Abb. 5). Die Temperatur des Heizdrahtes kann durch einen Regeltrafo gesteuert werden.

Zur Volumenmessung werden Mikrometerbüretten und Meßcapillaren verwendet. Die Arbeitsweise der Mikrometerbürette (Abb. 6) gleicht der der Mikropipette.



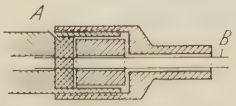


Abb. 4. Arbeitspipette

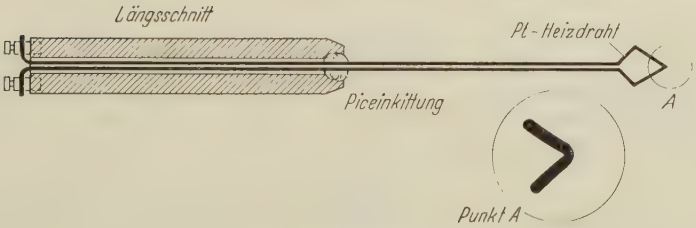


Abb. 5. Mikroerhitzer

Lediglich kann hier die Bewegung des Bürettenkolbens, der die Sperrflüssigkeit und damit die Maßlösung bewegt, auf einer Meßuhr quantitativ verfolgt

werden. In der Werkstatt des Instituts konnten solche Büretten mit einer Ablesegenauigkeit bis herab zu $\pm 2 \cdot 10^{-10}$ l hergestellt werden.

Die Eichung der Büretten erfolgt mit Hilfe von Meßcapillaren. Darunter versteht man 20—30 mm lange Glascapillaren, deren lichte Weite je nach Bedarf 0,3—2 mm beträgt. Wenn man in diese Capillaren, deren innerer Durchmesser mit einem Ocularschraubenmikrometer genau gemessen worden ist, eine Flüssigkeitsprobe einbringt, so kann man aus der Länge der sich ausbildenden Flüssigkeitssäule und deren bekanntem Querschnitt sofort das Volumen der Probe angeben. Es ist erforderlich, derartige Messungen in einer weitgehend abgeschlossenen Feuchtekammer durchzuführen.

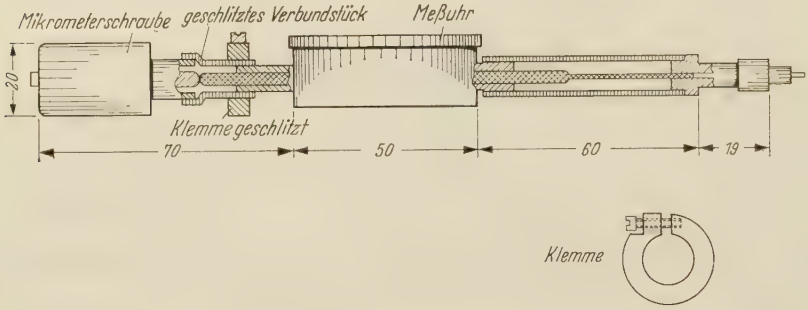


Abb. 6. Mikrometerbürette

Zur Durchführung potentiometrischer bzw. amperometrischer Titrationen[9] müssen neben der Bürettenspitze noch zwei Elektroden in den Conus eingeführt werden. Die Kalomelelektrode bringt man dabei durch eine zur Capillare ausgezogenen Salzbrücke mit der Probe in Verbindung. Als Indicatorelektroden dienen Metalldrähte mit einem Durchmesser von etwa 0,15 mm. Die für amperometrische Titrationen vielfach erforderliche, vibrierende Platinelektrode kann leicht dadurch verwirklicht werden, daß die Elektrode über einen starken Kupferdraht mit dem Anker eines elektrischen Türsummers verbunden wird. Die Vibrationen des Ankers übertragen sich dadurch auf die Elektrode und gewährleisten gleichzeitig eine intensive Durchmischung der Probe. Wünscht man in inerter Gasatmosphäre zu titrieren, so wird ein feuchter Stickstoffstrom durch die Feuchtekammer geleitet.

Mit der hier kurz skizzierten Apparatur und Versuchsmethodik sind eine Reihe von quantitativen Plutoniumbestimmungen durchgeführt worden, die in den folgenden Mitteilungen beschrieben werden.

Zusammenfassung

Ein kurzer Überblick über die Ausrüstung eines Laboratoriums für ultramikroanalytische Untersuchungen, sowie über eine zweckmäßige Arbeitstechnik wird gegeben.

Literatur

[1] Alimarin, I. P., u. M. N. Petrikowa: Ž. anal. Chim. **7**, 331 (1952). — [2] Benedetti-Pichler, A. A.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 483 (1937); vgl. diese Z. **117**, 131 (1939). — [3] Benedetti-Pichler, A. A., u. M. Cefola: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 813, 818 (1942). — [4] Benedetti-Pichler, A. A., u. I. R. Rachele: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 233 (1940); vgl. diese Z. **124**, 124

(1942). — [5] Cefola, M.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 227 (1943). — [6] Cefola, M.: Mikrochemic. J. **2**, 205 (1958); vgl. diese Z. **171**, 41 (1959/60). — [7] El-Badry, H. M., u. C. L. Wilson: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 141, 218, 225 (1952); vgl. diese Z. **143**, 43, 44 (1954). — [8] Helbig, W.: Diss. Techn. Hochschule Dresden 1960. — [9] Helbig, W.: diese Z. **174**, 169 (1960). — [10] Kirk, P. L.: Quantitative Ultramikroanalysis, New York, Wiley 1950. — [11] Thompson, I., u. C. Wilson: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 334; vgl. diese Z. **161**, 442 (1958). — [12] Wigglesworth, O. B.: Biochemic. J. **31**, 1719 (1937).

Dr. W. Helbig, Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Radiochemie, Rossendorf über Dresden-Bad Weißer Hirsch, Postschließfach 19

Zentralinstitut für Kernphysik Rossendorf, Bereich Radiochemie
(Bereichsleiter Prof. Dr.-Ing. K. Schwabe)

Ultramikroanalytische Arbeitsverfahren

II. Mitteilung*

Beitrag zur amperometrischen Plutoniumbestimmung im Mikrogramm-Maßstab

Von
W. Helbig

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Januar 1961)

In der chemischen Analyse gelangen jene Verfahren zu immer größerer Bedeutung, die auf physikalisch-chemischen Methoden beruhen. Von den elektroanalytischen Methoden wird die amperometrische Titration oft zur Bestimmung kleiner Stoffmengen herangezogen. Senkt man jedoch die Konzentration der reagierenden Stoffe stetig, so verflachen allmählich die beiden Kurvenäste, deren Schnittpunkt den Äquivalenzpunkt der Reaktion anzeigt, und die Auswertung der Analyse wird unsicher bzw. ungenau. Will man die Probengröße unter das allgemein übliche Maß senken, so muß das Untersuchungsvolumen entsprechend verringert werden. Dies führt zwangsläufig zu Methoden der Ultramikroanalyse.

Amperometrische Plutoniumbestimmungen sind bisher nicht publiziert worden, obwohl gerade hier die Möglichkeit der Mikrobestimmung gegeben ist.

Beim Betrachten der Strom-Spannungskurven von PuO_2^{2+} (10^{-3}molar), Pu^{4+} (10^{-3} molar) und Fe^{2+} (0,05 molar) in 2 n Schwefelsäure als Grundelektrolyt (Abb. 1) erscheint eine amperometrische Bestimmung des

* I. Mitteilung: W. Helbig: diese Z. **182**, 15 (1961).

PuO_2^{2+}-Ions mit Fe^{2+} bei anodischer Polarisierung der Platinelektrode mit +1,0 V (gemessen gegen gesätt. Kalomelelektrode) aussichtsreich, zumal bekannt ist, daß PuO_2^{2+} in schwefelsaurer Lösung schnell von Fe^{2+} zu Pu^{4+} reduziert wird[2].

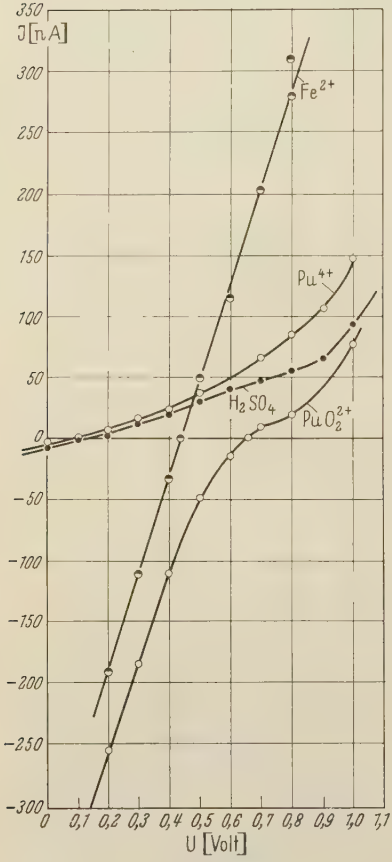


Abb. 1. Strom-Spannungskurven von Fe^{2+}, Pu^{4+} und PuO_2^{2+} in 2 n Schwefelsäure

Da im Gegensatz zu Fe^{2+} weder PuO_2^{2+} noch Pu^{4+} oder Fe^{3+} bei +1,0 V die Platinelektrode merklich depolarisieren, müßte eine Kurve in der umgekehrten L-Form erhalten werden. Sollen plutoniumhaltige Lösungen analysiert werden, so ist, infolge der Neigung des Plutoniums zu Disproportionierungsreaktionen[1,3], mit dem gleichzeitigen Vorliegen mehrerer Wertigkeitsstufen zu rechnen. Vor jeder Bestimmung muß daher in der Analysenprobe eine definierte Wertigkeitsstufe des Pu hergestellt werden. Dabei ist ein solches Verfahren zu wählen, durch das alle möglicherweise vorliegenden Wertigkeitsstufen in die gewünschte Endwertigkeit überführt werden. Siedende Perchlorsäure[4] oxydiert sowohl Pu^{3+}, Pu^{4+}, als auch PuO^{2+} zum PuO_2^{2+}. Raucht man dabei die überschüssige Perchlorsäure weitgehend ab und verdünnt anschließend mit 2 n Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung, in der alles Plutonium 6wertig vorliegt. Die nun verdünnte Perchlorsäure wirkt gegenüber Fe^{2+} nicht mehr oxydierend. Eine Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels wird dadurch hinfällig. Das gebildete PuO_2^{2+} kann unmittelbar mit Mohrschem Salz gemäß

$$PuO_2^{2+} + 4\,H^+ + 2\,Fe^{2+} \rightarrow Pu^{4+} + 2\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$$

titriert werden. Eine Weiterreduktion des 4wertigen Plutoniums in den 3wertigen Zustand ist infolge Komplexstabilisierung von Pu^{4+} mit Sulfationen nicht zu befürchten.

Ausführung

Apparatur (siehe Mitteilung I). *Volumenmessung.* Das Volumen der vorgelegten Plutoniumlösungen wird mit Meßcapillaren bestimmt, während zur Titration eine Mikrometerbürette mit einer Ablesegenauigkeit von ±0,8 nl verwendet wird.

Elektroden. Als Indicatorelektrode dient ein Platindraht von 150 μ Durchmesser, als Gegenelektrode die gesättigte Kalomelelektrode, die durch eine zur Capillare ausgezogene Salzbrücke mit der Probe in Verbindung steht.

Rühren. Die notwendige Vibration der Indicatorelektrode und damit gleichzeitig die Durchmischung der Probe besorgt ein elektrischer Türsummer. Er wird an der Basis des Manipulators befestigt, der auch die Elektroden führt (Abb. 2).

Strommessung. Als Strommeßgerät wird ein Lichtmarkengalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ A/Skt verwendet. Sowohl Abrauchprozeß als auch Titration werden in einem Mikroconus von maximal 2 mm lichter Weite in der Feuchtekammer und unter dem Mikroskop durchgeführt. Zum Abrauchen der

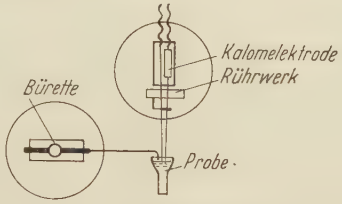


Abb. 2. Anordnung der Manipulatoren bei potentiometrischen oder amperometrischen Titrationen

Probe wird ein Platinmikroerhitzer verwendet. Die entstehenden Perchlorsäurenebel saugt man durch ein Glasrohr mit einer Wasserstrahlpumpe ab. Plexiglasschilder vor den Mikroskopen schützen den Analytiker vor der Inkorporation möglicherweise entstehender plutoniumhaltiger Aerosole.

Arbeitsvorschrift. Die Plutoniumlösung, die weder Sulfat noch Phosphat enthalten soll, wird zunächst zur Vertreibung überschüssiger, leicht flüchtiger Säuren weitgehend eingedampft. Man setzt etwa 1 μl Perchlorsäure zu, die 10% Salpetersäure enthält und raucht möglichst schnell bis zu einem Volumen von etwa 150—100 nl ab. Es hat sich gezeigt, daß bei geringer Abrauchgeschwindigkeit Mikromengen nur teilweise oder gar nicht oxydiert werden. Die Abrauchoperation soll in 20 sec beendet sein. Ein Sieden der Lösung ist zu vermeiden. Die Proben der Versuchsreihe I wurden zweimal, die der Reihen II und III dreimal abgeraucht und nach dem Abkühlen mit 0,7—1 μl 2 n Schwefelsäure versetzt. Das entstandene PuO_2^{2+} kann nun mit 0,05—0,01 n Lösung von Mohrschem Salz titriert werden. Beim Einführen von Bürettenspitze und Elektroden in den Conus ist ein Kontakt mit der Conuswand zu vermeiden, da sich sonst zwischen Conuswand und Elektrode bzw. Bürettenspitze sofort ein Flüssigkeitsfilm ausbildet, der infolge der Adhäsionskräfte die Capillare nur sehr schwer wieder freigibt. Entsprechendes gilt bei Inbetriebnahme der Vibrationseinrichtung.

Die Arbeitsspannung wird über einen Schiebewiderstand einem Akkumulator entnommen und mit einem Röhrenvoltmeter oder durch Kompensation kontrolliert. Die Titrationen können ohne Schutzgas durchgeführt werden. Die erhaltenen Stromwerte werden nach $i = i_{gemessen} \cdot (V + X)/V$ korrigiert (X = zugegebenes Volumen des Titranten und V = Volumen der Probelösung).

Ergebnisse

Zur Durchführung und Kontrolle der Analysen wurden Plutoniumstandardlösungen hergestellt, deren Plutoniumgehalt gravimetrisch durch ein Makroverfahren bestimmt worden war. Die verwendeten Lösungen enthielten 2,98 bzw. 0,443 mg Plutonium/ml.

Tabelle 1. *Versuchsreihe I (Abb. 3)*
Es wurden jeweils 700—800 ng Plutonium (entsprechend $7 \cdot 10^{-9}$ Val) vorgelegt und die oxydierte Probe in 1 µl 2 n Schwefelsäure aufgenommen. Als Titrant diente eine 0,05 n Fe^{2+}-Lösung

Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %	Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %
790,4	792,8	+0,3	774,5	777,8	+0,4
764,9	716,1	−6,4	767,2	806,1	+5,0
755,2	786,1	+3,1	771,7	741,5	−3,9
790,9	794,3	+0,4	774,5	762,7	−1,5
739,6	683,5	−6,0	789,9	745,7	−5,5
392,0	383,2	−2,3	807,7	808,5	+0,1
732,3	725,0	−0,9	755,5	738,7	−2,1
749,8	752,4	+0,3	786,5	816,5	+3,8
747,3	770,3	+3,1	784,1	824,9	+5,2
809,1	794,3	−1,8	745,4	748,1	+0,5
747,3	769,3	+3,0			

Tabelle 2. *Versuchsreihe II (Abb. 4)*
Etwa 120 ng Pu (entsprechend $1 \cdot 10^{-9}$ Val) wurden nach Oxydation in 700 nl 2 n Schwefelsäure aufgenommen und mit 0,01 n Fe^{2+}-Lösung titriert

Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %	Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %
196,5	195,9	−0,3	116,5	122,9	+5,5
135,9	124,7	−8,0	119,9	117,7	−2,0
115,4	111,1	−3,7	120,5	119,7	−0,5
118,7	126,9	+6,8	117,3	106,8	−9,0
117,9	117,4	−0,4	122,7	128,8	+5,0
117,5	127,7	+8,3			

Tabelle 3. *Versuchsreihe III (Abb. 5)*
Etwa 50 ng Pu (entsprechend $4{,}2 \cdot 10^{-10}$ Val) wurden mit Perchlorsäure oxydiert und in 700 nl 2 n Schwefelsäure aufgenommen. Als Titrant diente eine 0,01 n Fe^{2+}-Lösung

Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %	Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %
57,03	68,90	+21	52,13	61,37	+18
41,18	43,77	+ 6	53,32	43,27	−20
44,30	42,10	− 5	47,11	41,90	−11
50,04	59,18	+18	63,80	68,91	+ 8

Wie aus Tab. 4 ersichtlich, stören von den untersuchten Elementen lediglich Mangan und Ruthenium die Bestimmung. Ferner verursachen natürlich all die Elemente Fehler, die von Perchlorsäure in höhere Wertigkeitsstufen oxydiert und anschließend von Fe^{2+} wieder reduziert werden. Darunter fallen z. B. Np, Au und Cr. Unter den Anionen stören Sulfat und Phosphat. Phosphat bildet schwer lösliche, teils auch

Tabelle 4. *Untersuchung der Titrationsstörung durch Fremdionen*

Die Plutoniumprobe wurde in diesem Falle vor der Abrauchoperation mit den angegebenen Mengen der Fremdelemente, die als Perchlorate oder Chloride vorlagen, versetzt.

	Fremdionenzusatz ng	Pu vorgelegt ng	Pu gefunden ng	Fehler %
Ca	732,6	742,4	767,4	+ 3,4
Na	693	700,2	714	+ 2,0
K	725			
Ag	800	698,1	718,0	+ 2,0
Al	672	795,9	827,8	+ 4,0
U	731	728,9	740,1	+ 1,5
U	1753	752,0	777,3	+ 3,3
Bi	999	764,2	804,2	+ 5,5
Fe	910	761,6	784,4	+ 3,0
Zr	897	719,1	725,0	+ 0,9
Ce	750	713,2	720,3	+ 1,0
Sn	810	810,4	834,4	+ 1,8
Pt	581	832,7	828,7	− 0,5
Mn	721	770,6	847,6	+10,0 !
Ru	600	776,9	891,9	+15,0 !

komplexe Verbindungen, während Sulfat infolge starker Neigung zur Komplexbildung mit Pu^{4+} eine völlige Oxydation zu PuO_2^{2+} verhindert.

Fehlerabschätzung

Die mittleren Fehler der Einzelbestimmungen betragen für:

Titrationsreihe I (800 ng Pu) $\pm 3{,}5\%$ (max. ber. Fehler $\pm 4{,}7\%$)

Titrationsreihe II (120 ng Pu) $\pm 5{,}8\%$ (max. ber. Fehler $\pm 6{,}2\%$)

Titrationsreihe III (50 ng Pu) $\pm 15{,}8\%$ (max. ber. Fehler $\pm 9\%$)

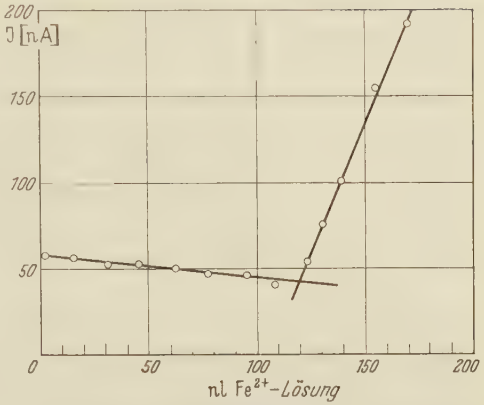


Abb. 3. Amperometrische Titration von PuO_2^{2+} mit 0,05 n Fe^{2+}-Lösung in 2 n Schwefelsäure (vorgelegt 807,7 ng Pu)

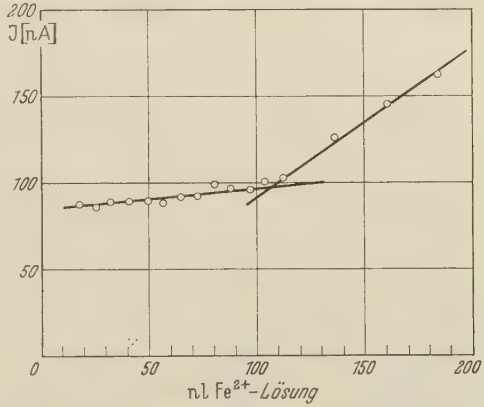


Abb. 4. Amperometrische Titration von PuO_2^{2+} mit 0,01 n Fe^{2+}-Lösung in 2 n Schwefelsäure (vorgelegt 122,7 ng Pu)

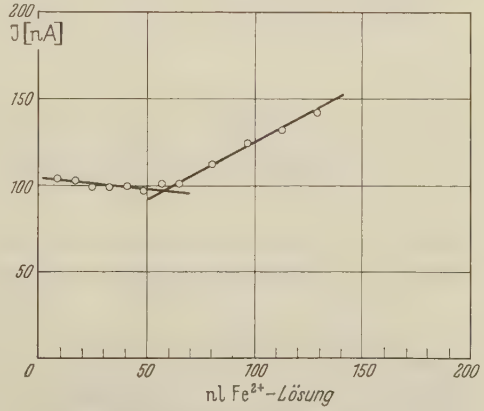


Abb. 5. Amperometrische Titration von PuO_2^{2+} mit 0,01 n Fe^{2+}-Lösung in 2 n Schwefelsäure (vorgelegt 57,03 ng Pu)

Die relativ größten Fehler verursachen die Ungenauigkeiten, die durch falsche Ablesung der Bürette bzw. systematische Fehler bei der Galvanometer- und Bürettenablesung und anschließende fehlerhafte Kurvenauswertung zustande kommen. Der Anteil dieser Fehler am berechneten maximalen Fehler beträgt allein

$\pm 1{,}47\,\%$ in Titrationsreihe I
$\pm 2{,}87\,\%$ in Titrationsreihe II
$\pm 4{,}9\,\%$ in Titrationsreihe III.

Durch Verwendung einer Bürette mit größerer Empfindlichkeit können die Resultate noch verbessert werden, da dann der Ablesefehler kleiner wird. Der restliche Fehler setzt sich aus Ungenauigkeiten beim Vorlegen der Analysenlösungen, dem Eichfehler der Bürette ($= 0{,}6\,\%$) und dem Titerfehler der Maßlösungen zusammen.

Zusammenfassung

Ein Verfahren zur amperometrischen Plutoniumbestimmung wird beschrieben. Durch Anwendung der ultramikroanalytischen Arbeitstechnik können noch 50—100 ng Plutonium mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. Das Verhalten von 15 Fremdelementen, unter besonderer Berücksichtigung von Reaktorwerkstoffen, Spaltprodukten und Elementen der Plutoniumaufbereitungsverfahren, wurde untersucht.

Literatur

[1] KATZ, J., u. G. SEABORG: The Chemistry of the Actinide Elements, S. 315 Methuen u. Co., London 1957. — [2] NEWTON, T. W., u. H. D. COWAN: J. physic. Chem. **64**, 244 (1960). — [3] SEABORG, G. T., u. J. KATZ: The Actinide Elements S. 221 Div. IV, Vol. 14A, McGraw-Hill Book Co., New York 1954. — [4] WATERBURY, G. R., u. CH. F. METZ: Analyt. Chemistry **31**, 1144 (1959); vgl. diese Z. **175**, 441 (1960).

Dr. W. HELBIG, Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Radiochemie, Rossendorf über Dresden-Bad Weißer Hirsch, Postschließfach 19

Technische Hochschule Stockholm (Schweden)

Über eine neue Farbreaktion auf Thiosulfate

Von
GUSTAV NILSSON

(Eingegangen am 8. Februar 1961)

Vor einiger Zeit hat der Verfasser einen neuen Nachweis für Thioharnstoffe beschrieben[3]. Es handelt sich dabei um eine unter Blaufärbung verlaufende Oxydation von Benzidin oder o-Tolidin durch Kupfer(II)-salze in Gegenwart von Thioharnstoffen. Der Reaktionsmechanismus ist

offenbar ganz analog demjenigen, der sich bei der schon lange bekannten Reaktion zwischen Kupfer(II)-salzen und den genannten Diaminen bei Zugabe von Jodid, Cyanid oder Rhodanid abspielt[1,2,4]. Durch die bevorzugte Bildung von Verbindungen mit einwertigem Kupfer wird das Oxydationspotential des Kupfer(II)-salzes erhöht, und es kommt eine Oxydation und damit verbundene Blaufärbung des Amins zustande. Es ist anzunehmen, daß auch andere Stoffe, die eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Verbindungen mit 1wertigem Kupfer besitzen, dieselbe Reaktion geben können.

Es hat sich gezeigt, daß Thiosulfate zu dieser Körperklasse gehören. Zwar ist die Thiosulfatreaktion nicht allzu empfindlich, sie dürfte aber nicht ohne Interesse sein, schon um Fehlschlüsse bei der Prüfung auf Thiocarbamide und gewisse Halogensalze zu vermeiden. Tetrathionate (es wurde Kaliumtetrathionat, „reinst", der Fa. Schuchardt benutzt) geben die Reaktion nicht und verhindern auch den Thiosulfatnachweis nicht.

Arbeitsvorschrift

Reagens. Lösung A: Man löst 0,75 g o-Tolidin p. a. und 10 ml reinste konz. Essigsäure in 90 ml dest. Wasser (Cu-frei). Lösung A ist einigermaßen haltbar, wird aber mit der Zeit etwas bräunlich.

Das fertige Reagens wird unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellt durch Mischen von 5 ml der Lösung A mit 3 ml Kupferchloridlösung (krist. Salz:Wasser = 1:100) und 2,5 ml Natriumacetatlösung (krist. Salz:Wasser = 1:10).

Ausführung. Das Reagens hat eine grüne Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser blasser wird und gleichzeitig eine etwas bläuliche Nuance bekommt. Setzt man aber eine Natriumthiosulfatlösung hinzu, wird die Färbung je nach der Konzentration des Thiosulfats mehr oder weniger intensiv blau. Auf einen Teil Reagens verwendet man 3 bis 4 Teile Thiosulfatlösung. Die Reaktion kann als Tüpfelreaktion auf einer weißen Porzellanplatte oder im Reagensglas ausgeführt werden. In der erstgenannten Weise gelingt es unter Benutzen von einem Tropfen Reagens und 4 Tropfen einer Thiosulfatlösung, die je Liter 20 mg krist. Natriumthiosulfat enthält, einen deutlichen Nachweis zu erreichen. Das bedeutet, daß man etwa 4 μg Thiosulfat erkennen kann. Arbeitet man in Mikroreagensgläschen, kann man unter Verwendung von etwa 0,25 ml Reagenslösung und 1 ml Thiosulfatlösung, die je Liter 10 mg krist. Salz enthält, noch eine positive Reaktion bekommen. Also ist die Grenzkonzentration beim Verwenden von Reagensgläschen 1:100000. Bei diesen kleinen Konzentrationen empfiehlt es sich, eine Vergleichsprobe mit reinem Wasser anzustellen. Die Beständigkeit der Blaufärbung ist variierend, aber jedenfalls recht klein.

Eine Kaliumtetrathionatlösung mit 10 g Salz/l gibt keine Reaktion. Wenn eine solche Lösung gleichzeitig 20 mg Natriumthiosulfat im Liter enthält, bekommt man beim Ausführen der oben beschriebenen Tüpfelreaktion eine deutliche Blaufärbung.

Aus dem schon früher Gesagten geht hervor, daß die Reaktion für Thiosulfate nicht spezifisch ist. Es ist noch nicht versucht worden, Verbindungen, die dieselbe Reaktion geben, zu entfernen oder zu maskieren.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß Thiosulfate in ähnlicher Weise wie gewisse Halogensalze und Thiocarbamide eine blaue Farbreaktion mit o-Tolidin und Kupfersalzen geben. Tetrathionate geben keine solche Reaktion und scheinen den Thiosulfatnachweis nicht ernstlich zu stören.

Literatur

[1] Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, III. Aufl.; Leipzig 1938, S. 179, 298. — [2] Kuhlberg, L.: Mikrochemie **20**, 153 (1936); vgl. diese Z. **110**, 427 (1937). — [3] Nilsson, G.: Scienca Revuo 8, 86 (1957). — [4] Pertusi, C., u. E. Gastaldi: Chemiker-Ztg. **37**, 609 (1913); vgl. diese Z. **53**, 387 (1914).

Civ. Ing. Gustav Nilsson, Technische Hochschule, Byggnadsteknik, Stockholm 70 (Schweden)

Analytical Institute of the University of Vienna, Austria

Methods for the Spectrophotometric Determination of Thorium and Tetravalent Uranium by means of the Azodye Solochrome Fast Grey R.A.S.

By

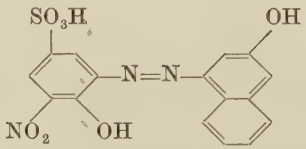
J. Korkisch and G. E. Janauer

With 3 Figures in the Text

(Received February 9, 1961)

In the present work two methods for the determination of microgram amounts of thorium and tetravalent uranium by means of the azodye Solochrome Fast Grey R.A.S. are described.

This azodye having the following formula: [4-(2-hydroxy-3-nitro-5-sulphophenylazo)-2-naphthol]:



has earlier been applied for the photometric determination of other elements[4–8], and used as an indicator for the chelatometric titration of thorium, iron(III), bismuth and zinc by means of EDTA[3]. It reacts with thorium in hydrochloric acid medium containing the solvents methanol, ethanol, etc. forming a reddish colored complex whereas the corresponding blank shows a yellow color. With uranous ions a violet red colored complex is formed in acetate buffered solutions which is however not

stable for a long time, so that the spectrophotometric measurements must be carried out immediately after preparation of the measuring solution. Both these complex formations in hydrochloric acid and acetate buffered medium can be employed for the accurate determination of microgram amounts of thorium and tetravalent uranium. Because a number of elements usually associated with thorium viz. uranium interfere with their determination, these two elements must first be separated from those interferences. For this purpose ion exchange methods can successfully be applied[9–11]. The interfering influence of small amounts of copper and tervalent iron on the determination of thorium can easily be eliminated by the addition of both ascorbic acid and ammonium thiocyanate acting as reducing and masking agents respectively. Under the conditions applied as little as 5 μg thorium/10 ml measuring solution and 20 μg uranium(IV)/10 ml measuring solution can still be determined with a rather high accuracy. In acetate buffered solutions, the sensivity of the thorium determination is much less, so that no experiments were carried out in such media.

Reagents, Solutions, and Apparatus

Uranium(IV) Solution. An exactly weighed amount of r.g. uranium nitrate was evaporated several times on the water bath with an excess of hydrochloric acid in order to remove the nitrate ions. The residue consisting of uranylchloride was at last dissolved in 10 N hydrochloric acid. The solution obtained contained a gravimetrically[2] determined amount of 10 mg uranium(VI)/ml. For the reduction of uranium(VI) to uranium(IV) 10 ml of this solution were transferred to a 100 ml measuring flask. To this solution 1 g of metallic zinc was added. After the rather vigorous reaction has subsided, during which the solution assumes first a brown color [uranium(III)], the apple-green color of the uranium(IV) ions appeared quickly if the flask was constantly moved by swirling around. To insure complete oxidation of the uranium(III) ions, the solution must be swirled around for about 1 to 2 minutes. Then the flask was filled to the mark with dist. water. This solution now contained 1 mg uranium(IV) per ml in about 1 N hydrochloric acid. For further work this solution will be always called solution I. From this solution further uranium solutions were prepared by dilution with 0.1 N hydrochloric acid. A solution which contained 100 μg uranium/ml was often used. Since uranium(IV) solutions are not stable for a long time it is necessary to prepare them fresh every day trough reduction of the uranium(VI) solution. The reduction of hexa- to tetravalent uranium can of course also be carried out by means of reductors viz. Jones reductor[12], lead[13,14] or silver reductor[1]. Since the uranium(IV) solution described above, contains a known amount of zinc ions we had of course to prepare also a blank solution which contained the same amount of zinc in order to be able to compare the results obtained with the uranium(IV) solutions. For the preparation of the blank solution which will be called solution II, 1 g of zinc was dissolved in 10 ml of 10 N hydrochloric acid and the solution was made up to 100 ml with dist. water after complete dissolution of the zinc in the acid.

Thorium Solution. An exactly weighed amount of r.g. thorium nitrate was treated as described above for the preparation of the uranium solution. The residue consisting of the hygroscopic thorium chloride was then dissolved in 10 N hydrochloric acid. 1 ml of this solution contained 5 mg thorium/ml. 10 ml of this stock

solution were diluted with dist. water to 100 ml whereby a solution was obtained which contained 500 μg thorium/ml 1 N hydrochloric acid. Its thorium content was checked spectrophotometrically employing Thoronol as the photometric reagent[9,10]. Further solutions containing less than 500 μg thorium/ml were prepared by proper dilution of this solution with 1 N hydrochloric acid.

Dyestuff Solution. For all experiments a filtered 0.5% methanolic solution of the azodye Solochrome Fast Grey R.A.S.* was used. The filtration was carried out 6 hours after the dyestuff and methanol had been mixed.

Solvents. The following solvents all chemically pure were used: methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, ethylene glycol, acetone and benzyl alcohol.

Other Solutions. 2,5 M Sodium acetate solution, 5% aqueous ascorbic acid solution (freshly prepared), 2 M ammonium thiocyanate solution. Further used were standard solutions of a number of elements dissolved in 1 N hydrochloric acid.

Apparatus. For the absorbance measurements a Beckman model B spectrophotometer equipped with 1 cm-cells and a blue sensitive photo-cell was employed. For all spectrophotometric measurements 10 ml measuring flasks were used.

Determination of Thorium

Selection of Suitable Wavelength. The solution contained: 1 ml of a thorium standard solution, (100 μg thorium), which was 1 N in hydrochloric acid, and 1 ml of the dyestuff solution. The solution was filled to the mark with methanol and measured against a reagent blank solution in the wavelength range from 310 to 1000 nm. The results of these experiments are recorded in Fig. 1 from which it is seen, that the maximum of absorbance of the thorium dyestuff complex is at 545 nm.

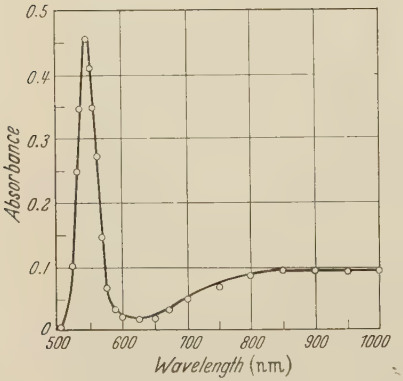


Fig. 1. Absorbance curve of the thorium dyestuff complex

In Fig. 1 only the absorbances measured between 500 and 1000 nm are recorded because of the negative values obtained at smaller wavelengths.

Influence of Acidity. The solutions contained: 0,2 ml of a thorium solution (corresponding to 100 μg thorium) which was 1 N in hydrochloric acid, 0.8 ml water or 0.1, 1.0 N etc. hydrochloric acid and 2 ml of the dyestuff solution. These solutions were filled to the mark with methanol and measured against reagent blank solutions at the optimal wavelength of 545 nm. From the experimental results shown in Table 1 it is seen, that in presence of even 1 ml of 1 N hydrochloric acid no decrease in absorbance can be noticed, which however is the case at higher acidity.

* Imperial Chemical Industries Ltd., Hexagon House, Blackley, Manchester, England.

Influence of Dyestuff Concentration. The solutions contained: 100 μg thorium (contained in 1 ml 1 N hydrochloric acid) and 0.1—2.5 ml of the dyestuff solution. The solutions were filled to the mark with methanol and

Table 1

0.8 ml	Absorbance at 545 nm	0.8 ml	Absorbance at 545 nm
water	0.44	4.0 N hydrochloric acid	0.24
0.1 N hydrochloric acid	0.44	6.0 N hydrochloric acid	0.125
1.0 N hydrochloric acid	0.44	12.0 N hydrochloric acid	0.015

measured against reagent blank solutions at 545 nm. The results of these experiments showed (see Table 2), that the absorbance remained practically constant in presence of 0.5—1.0 ml of the dyestuff solution/10 ml measuring solution.

Table 2

ml Dyestuff solution added	Absorbance at 545 nm	ml Dyestuff solution added	Absorbance at 545 nm
0.1	0.17	1.0	0.44
0.2	0.31	1.2	0.43
0.3	0.375	1.5	0.43
0.4	0.402	1.8	0.44
0.5	0.43	2.0	0.43
0.6	0.44	2.2	0.37
0.8	0.44	2.5	0.35

All further measurements were therefore carried out in presence of 1 ml dyestuff solution/10 ml measuring solution.

Sequence of Addition and Influence of Temperature. The sequence of reagent addition as well as the effect of temperature in the range from 10 to 30°C showed no measurable influence on the absorbance. Above 30°C the absorbance was decreasing slowly.

Influence of Time. The effect of time was examined in presence of hydrochloric acid concentration of different normality. The solutions contained each 0.2 ml of a thorium solution (100 μg thorium dissolved in 0.2 ml 1 N hydrochloric acid), 0.8 ml water or 1.0 N hydrochloric acid, etc., and 1 ml of the dyestuff solution. The solutions were filled to the mark with methanol and measured against reagent blank solutions in the intervals of time noted in Table 3, from which it is seen, that even after an interval of 2 hrs. practically no change in the absorbance measurements can be noticed.

Influence of Methanol Concentration. The solutions contained: 1 ml of a thorium solution (100 μg thorium dissolved in 1 ml 1 N hydrochloric acid), 1.0 ml of the dyestuff solution and 0.0—8.0 ml of dist. water. The

solutions were filled to the mark with methanol and measured against reagent blank solutions at 545 nm. From the results recorded in Table 4 it is seen, that the absorbance values of solutions containing less than

Table 3

Absorbance at 545 nm in presence of					Time
H_2O	0.1 N HCl	1 N HCl	4 N HCl	6 N HCl	
0.44	0.44	0.44	0.24	0.12	5 min
0.44	0.44	0.44	0.24	0.12	10 min
0.44	0.44	0.44	0.24	0.12	15 min
0.44	0.44	0.44	0.24	0.12	30 min
0.44	0.44	0.44	0.24	0.12	1 hr.
0.43	0.44	0.44	0.23	0.11	2 hrs.

8 ml methanol/10 ml are much lower and steadily decreasing with an increase of the water content of the measuring solutions. Below an overall methanol concentration of 3 ml/10 ml measuring solution the dyestuff is precipitated due to its bad solubility in an aqueous medium. It is therefore necessary, that at least 8 ml of methanol are present in 10 ml measuring solution in order to reach the highest absorbance values.

Table 4

ml Methanol/10 ml	Absorbance at 545 nm	ml Methanol/10 ml	Absorbance at 545 nm
9.0	0.43	4.0	0.11
8.0	0.44	3.0	0.10
7.0	0.35	2.0	—
6.0	0.29	1.0	—
5.0	0.23		

Influence of Different Solvents. The solutions contained: 100 μg thorium (dissolved in 1 ml 1 N hydrochloric acid) and 1 ml of the dyestuff solution. The solutions were filled to the mark using the following solvents methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, ethylene glycol, acetone and benzyl alcohol. These solutions were then measured against reagent blank solutions containing the corresponding alcohols at 3 different wavelengths in order to see, if a shift of the maximum of absorbance occurs, which was however not the case.

From the results shown in Table 5 it is seen, that the absorbance was highest in the methanol solution whereas in other media only rather low values viz. no measurable absorbance could be obtained.

Influence of Foreign Ions. The following ions were examined as to their possible interfering influence on the determination of thorium: iron(III), iron(III) + ascorbic acid, aluminium, calcium, strontium, barium, magnesium, manganese(II), nickel, cobalt, vanadium(V), copper(II),

copper(II) + ascorbic acid + ammonium thiocyanate, zinc, uranium(VI) and uranium(IV), cadmium, molybdenum(VI), lead, lanthanum, cerium(III), chromium(III), bismuth, mercury(II), tin(II), zirconium, potassium iodide, sodium dihydrogen phosphate, ammonium thiocyanate and ascorbic acid.

Solutions containing: 500—1000 μg of each ion or compound and 100 μg thorium were always measured. These solutions which were prepared in the usual way contained: 100 μg thorium and the ion or

Table 5

Solvent	Absorbance at		
	535 nm	545 nm	555 nm
methanol	0.350	0.440	0.330
ethanol	0.150	0.253	0.210
isopropanol	0.025	0.053	0.045
n-butanol	0.015	0.030	0.022
glycol	0.06	0.08	0.075
acetone	0.00	0.00	0.00
benzyl alcohol	0.00	0.00	0.00

compound in question both dissolved in 1 ml 1 N hydrochloric acid and 1 ml of the dyestuff solution. These solutions were filled to the mark with methanol and measured against a reagent blank solution at 545 nm. The results of these measurements showed, that numerous elements interfered with the thorium determination. The following ions react with the dyestuff under formation of colored complexes: iron(III) (brown-green complex in absence of ascorbic acid), vanadium(V) (violet-red complex)[7], copper(II)[5] (red violet complex in absence of ascorbic acid and ammonium thiocyanate), molybdenum(VI)[6], bismuth[3] and zirconium[8] (violet-red complexes). Further interfered: uranium(IV) (see p. 33), lanthanum, cerium(III), sulphate, and phosphate ions. All other elements examined did not interfere with the thorium determination. Interferences due to the presence of small amounts of copper and tervalent iron can be eleminated by the addition of ascorbic acid and ammonium thiocyanate. The value of absorbance of 100 μg thorium (0.43—0.44) is however reduced to 0.325—0.330 in presence of 0.1 ml of the ascorbic acid solution and 0.1 ml of the ammonium thiocyanate solution. This decrease in absorbance was due to the fact that the reagents used (1 N hydrochloric acid, methanol, etc.) contained small traces of copper and iron. This influence of iron and copper was studied in detail using always 100 μg thorium and varying amounts of these two elements/10 ml measuring solution. The solutions contained: 100 μg thorium and 50—1500 μg copper or 500—1500 μg iron(III) (dissolved in 1 ml 1 N hydrochloric acid), 1 ml of the dyestuff solution, 0.1 ml of ascorbic acid

solution and 0.1 ml of ammonium thiocyanate solution. These solutions were filled to the mark with methanol and measured against a reagent blank solution at 545 nm. The results of these experiments recorded in Table 6 showed, that thorium can be determined even in presence of 300 μg copper and 1500 μg iron with a relatively high accuracy.

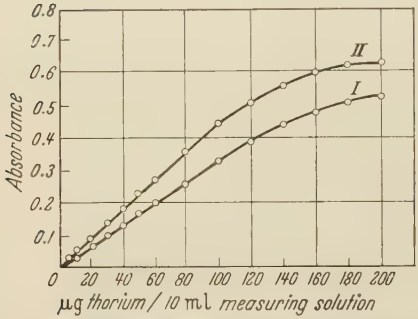


Fig. 2. Calibration curves for thorium. *I* with, and *II* without the addition of ascorbic acid and ammonium thiocyanate

Calibration Curves. The solutions contained: 5—200 μg thorium (dissolved in 1 ml 1 N hydrochloric acid), 1 ml of the dyestuff solution, 0.1 ml ascorbic acid solution and 0.1 ml ammonium thiocyanate solution. These solutions were filled to the mark with methanol and measured against a reagent blank solution at 545 nm. The results of these measurements are shown in Fig. 2 (curve *I*) from which it is seen, that Beer's law holds strictly in the concentration range from 5 to 100 μg thorium/10 ml measuring solution.

In absence of ascorbic acid and ammonium thiocyanate a calibration curve was obtained (Fig. 2, curve *II*) which is steeper but much less reliable than curve I, because the possible interference of trace amounts of copper and iron is not taken into account.

Table 6

μg Thorium/10 ml measuring solution	Foreign ion simultaneously present		Absorbance at 545 nm
	ion	μg	
100	—	—	0.326
100	—	—	0.325
100	—	—	0.330
100	Cu	50	0.325
100	Cu	100	0.326
100	Cu	200	0.325
100	Cu	300	0.330
100	Cu	400	precipitation of Cu(I)-thiocyanate 0.308
100	Cu	500	0.320
100	Cu	1000	0.37
100	Cu	1500	0.90
100	Fe	500	0.330
100	Fe	1000	0.330
100	Fe	1500	0.330

Sensitivity and Accuracy. Using the conditions applied for the construction of the calibration curve *I* 5 μg thorium/10 ml measuring

solution can still be determined with a relatively high accuracy. The percentual error in the concentration range from 5—100 μg thorium is $\pm 5-7\%$. With measurements below 5 μg thorium/10 ml measuring solution the error is likely to exceed $\pm 7\%$.

Working Procedure. The thorium containing solution e.g. an eluate after an ion exchange separation [8,9,11] is evaporated in a 25 ml beaker on the water bath. The residue is further treated with conc. hydrochloric acid and hydrogen peroxide as has earlier been described[8,9]. The residue is then taken up in 1 ml 1 N hydrochloric acid and kept standing for about half an hour. Thereafter the solution is transferred to a 10 ml measuring flask and the beaker rinsed portionwise with altogether 7 ml methanol. To this methanolic thorium solution 0.1 ml of the freshly prepared ascorbic acid solution and 0.1 ml of ammonium thiocyanate solution are added. After addition of 1 ml of dyestuff solution, the solution is filled to the mark with methanol and measured against a reagent blank solution at 545 nm. By means of the calibration curve *I* it is then easily possible to determine the amount of thorium contained in the measuring solution.

Determination of Tetravalent Uranium

Selection of Suitable Wavelength. The solution contained: 500 μg uranium(IV) (corresponding to 0,5 ml of solution I) and 0.2 ml of the dyestuff solution. The solution was filled to the mark with methanol and measured against a reagent blank solution (containing 0.5 ml of solution II) in the wavelength range from 1000 to 530 nm. The results of these measurements are shown in Table 7 from which it is seen, that the maximum of absorbance is at 550 nm.

Table 7

Wavelength (nm)	Absorbance	Wavelength (nm)	Absorbance
1000	0.070	580	0.200
900	0.075	570	0.332
800	0.075	560	0.500
700	0.000	555	0.554
650	0.005	550	0.580
620	0.025	545	0.520
600	0.065	540	0.430
590	0.115	530	0.020

Influence of Acidity. The solutions contained: 0.1 ml of the uranium(IV) solution (100 μg uranium), 2 ml of the dyestuff solution and 0.9 ml water, 0.1, 1.0 N etc. hydrochloric acid. These solutions were filled to the mark with methanol and measured against reagent blank solutions at 550 nm. The results of these experiments are recorded in Table 8 from which can be seen, that with an increase in acidity the absorbance is decreasing.

To the solutions which contained 0.9 ml 1 N hydrochloric acid (overall acidity of the measuring solution = 0.1 N), 0.1 to 1.0 ml of the

sodium acetate solution and 0.9 to 0.0 ml dist. water were added, and then filled to the mark with methanol, so that these solutions contained 8 ml methanol/10 ml measuring solution. The results showed that in presence of 0.4 ml or more of the sodium acetate solution the maximum

Table 8

0.9 ml/10 ml measuring solution	Absorbance at 550 nm	0.9 ml/10 ml measuring solution	Absorbance at 550 nm
water	0.29	4.0 N hydrochloric acid	0.15
0.1 N hydrochloric acid	0.25	6.0 N hydrochloric acid	0.13
1.0 N hydrochloric acid	0.21	12.0 N hydrochloric acid	0.07

of absorbance was shifted to 400 nm (color change to violet). The absolute value of absorbance reached its maximal value (0.35) in presence of 0.2 ml of the sodium acetate solution. Since measurements carried out in acetate buffered medium proved always to be reproducible all further experiments were carried out in such media.

Influence of Dyestuff Concentration. The solutions contained: 100 μg uranium(IV) (dissolved in 1 ml 1 N hydrochloric acid), 0.2 ml sodium acetate solution, 0.8 ml dist. water and 0.2—2.5 ml of the dyestuff solution. These solutions were filled to the mark with methanol and measured against reagent blank solutions at 550 nm. From the results recorded in Table 9 it is seen, that the absorbance remains constant in presence of 0.5—2.2 ml of the dyestuff solution.

For all further work 1 ml of the dyestuff solution was therefore used.

Influence of Methanol Concentration. The solutions contained: 100 μg uranium(IV) (dissolved in 1 ml 1 N hydrochloric acid), 0.2 ml of sodium acetate solution, 1 ml of the dyestuff solution, and 0.8—7.8 ml dist. water.

Table 9

ml Dyestuff solution 0.5%	Absorbance at 550 nm	ml Dyestuff solution 0.5%	Absorbance at 550 nm
0.2	0.22	1.4	0.35
0.4	0.34	1.6	0.35
0.5	0.35	1.8	0.35
0.6	0.35	2.0	0.35
0.8	0.35	2.2	0.35
1.0	0.35	2.5	0.32

These solutions were filled to the mark with methanol and measured against reagent blank solutions at 550 nm. The results showed (see Table 10) that the absorbance is decreasing with an increase in water content (decrease of methanol concentration) of the measuring solutions.

It is therefore adviceable to keep the concentration of methanol as high as possible i.e. at 7—8 ml/10 ml measuring solution.

Influence of Time and other Solvents. It was found out, that the uranium(IV) dyestuff complex is stable for only about 10 minutes in the methanolic media applied above. The absorbance decreases to half its original value after half an hour and to 30% after 1 hour. We tried to

Table 10

ml Methanol/10 ml measuring solution	Absorbance at 550 nm	ml Methanol/10 ml measuring solution	Absorbance at 550 nm
8	0.35	3	0.27
7	0.35	2	0.26
6	0.32	1	precipitation of
5	0.30		the dyestuff in
4	0.29		blank solution

overcome this pronounced influence of time a) by adding reducing agents like ascorbic acid, tin(II)-chloride, formaldehyde, sodium bisulphite etc., b) by replacing methanol against other solvents like ethanol, isopropanol, acetone, ethylene glycol, and glycerol.

The results showed, that the reducing agents applied were ineffective and that in all these solvents with the exception of ethylene glycol and glycerol, the decrease of absorbance with time was even more pronounced than in methanolic medium. Furthermore the absorbance values in these solvents were also much lower than in methanol. In ethylene glycolic medium the absorbance remained constant for about half an hour whereas however the maximal absorbance value of 0.08 for 100 μg uranium reached in this medium is much too low for an exact uranium determination. In glycerol-medium the same absorbance for 100 μg uranium as in methanol was obtained which was constant for about 1 hr. Because of the high viscosity of glycerol however, this solvent was not further used. Addition of water in order to lower the viscosity of the glycerol solutions reduced the absorbance values by more than 30%. Because of these reasons we further used methanol and the measurements were carried out as soon as the solutions had been prepared.

Influence of Foreign Ions. The same elements which interfere with the determination of thorium (see p. 30) also interfere (thorium included) with the determination of tetravalent uranium, so that uranium must be separated from those ions prior to its determination.

Calibration Curve (working procedure). The solutions contained: 20—500 μg uranium(IV) (dissolved in 1 ml 1 N hydrochloric acid), 0.2 ml sodium acetate solution, 0.8 ml water and 1 ml of the dyestuff solution. These solutions were filled to the mark with methanol and immediately after thorough mixing, measured against a reagent blank solution at 550 nm.

The results of these measurements led to the construction of the calibration curve shown in Fig. 3, from which can be seen, that BEER's law is obeyed up to 150 μg uranium(IV)/10 ml measuring solution.

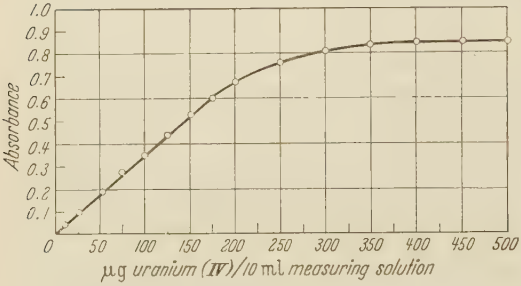


Fig. 3. Calibration curve for uranium(IV)

Sensitivity and Accuracy. Using the conditions applied for the construction of the calibration curve (see Fig. 3) 20 μg of uranium(IV)/10 ml measuring solution can still be determined with sufficient accuracy. The percentual error in the concentration range from 20 to 150 μg uranium is $\pm 7-8\%$. Below 20 μg uranium/10 ml measuring solution the error usually exceeds $\pm 10\%$.

Summary

Two methods are described for the spectrophotometric determination of microgram amounts of thorium and tetravalent uranium in mixed solvents employing the azodye Solochrome Fast Grey R.A.S. as the photometric reagent. These two elements react with the dyestuff in hydrochloric acid and acetate buffered methanolic solution respectively forming colored complexes which can be applied for the quantitative spectrophotometric determination of both thorium and uranous ions. 5 μg thorium or 20 μg uranium(IV)/10 ml measuring solution can still be determined with a relatively high accuracy.

Zusammenfassung

Es werden 2 Methoden zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Thorium und 4wertigem Uran in Lösungsmittelgemischen unter Verwendung des Azofarbstoffes Solochrome Fast Grey R.A.S. als photometrischem Reagens beschrieben. Diese beiden Elemente reagieren in salzsaurer bzw. acetatgepufferter methanolischer Lösung mit dem Farbstoff unter Bildung gefärbter Komplexe, die zur quantitativen spektrophotometrischen Bestimmung von Thorium- und Uranionen herangezogen werden können. 5 μg Thorium bzw. 20 μg Uran(IV)/10 ml Meßlösung sind noch mit relativ hoher Genauigkeit bestimmbar.

Acknowledgment. The research reported on above, was sponsored by the International Atomic Energy Agency and the United States Atomic Energy Commission under the contract number 67/US.

The generous support from these agencies is gratefully acknowledged.

References

[1] Birnbaum, N., and S. M. Edmonds: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 155 (1940); cf. Z. analyt. Chem. **124**, 120 (1942). — [2] Hecht, F., and W. Reich-Rohrwig: Mh. Chem. **53/54**, 596 (1929); cf. Z. analyt. Chem. **88**, 136 (1932). — [3] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 194 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **161**, 370 (1958). — [4] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **158**, 103 (1957). — [5] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 318 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 56 (1958). — [6] Khalifa, H., and A. Farag: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 423 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 127 (1958). — [7] Khalifa, H., and A. Farag: Z. analyt. Chem. **158**, 109 (1957). — [8] Khalifa, H., and M. R. Zaki: Z. analyt. Chem. **158**, 1 (1957). — [9] Korkisch, J., and P. Antal: Z. analyt. Chem. **171**, 22 (1959/60). — [10] Korkisch, J., and P. Antal: Z. analyt. Chem. **173**, 126 (1960). — [11] Korkisch, J., and F. Tera: Analyt. Chemistry, in press. — [12] Lundell, G. E. F., and H. B. Knowles: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2637 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **68**, 306 (1926). — [13] Milner, G. W. C., and G. A. Barnett: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 220 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **161**, 386 (1958). — [14] Sill, C. W., and H. E. Peterson: U.S. Bureau Mines Rept. Invest. Nr. 4882 (1952); see also Analyt. Chemistry **24**, 1175 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 306 (1954).

Dr. J. Korkisch, Analytisches Institut der Universität, Wien IX., Währingerstr. 38 (Österreich)

Paper Chromatographic Detection of Nitrites in Medico-Legal Cases

By

Swarup Narain Tewari

(Received November 30, 1960)

The nitrites have to be looked for and eliminated in all cases of suspected poisoning. The present paper deals with the isolation of the poisonous substance from the viscera, vomit, stomach wash and urine and further identifying it by means of paper chromatographic technique.

Isolation of Nitrites from Cadaveric Material. 50 g of liver is cut into small pieces and placed in a polythene membrane made into the shape of a bag. The bag is then slowly rotated in a beaker of water by means of an electric motor. Dialysis is rapid under these conditions. After an hour the water of the beaker is replaced by fresh water and the bag is rotated for further half an hour. The water is taken out, mixed with the previous one and evaporated on a water bath to a small volume. This technique of dialysis replaces the old one of isolating nitrite by extracting with cold water and filtering off the minced tissues.

Detection of Nitrites in the Dialysed Solution. Several methods including polarographic[1], UV-spectrophotometric[8], volumetric[5] besides colorimetric[2,4,6,7,9–16] ones have been used for detecting the nitrite in solutions. They were found to be quite sensitive and reliable and some of them given below, have been tried to detect the nitrite in the dialysed solution, obtained from the minced liver.

1. The Starch-Iodide Test. A filter paper soaked in potassium iodide and starch solution (freshly prepared) is turned blue when a drop of the acidic solution of nitrite comes in contact with it.

2. The Diazotisation Test with Sulphanilic Acid and α-Naphthylamine. This is the most reliable and delicate test sensitive to 0.01 μg of nitrite.

A drop of the neutral or acetic acid test solution is mixed on the spot plate with a drop of sulphanilic acid and a drop of α-naphthylamine solutions. According to the nitrite content a red colour is formed either at once or after standing for a short time.

Reagents. a) Solution of sulphanilic acid in acetic acid. 10 g of sulphanilic acid are dissolved in a liter of 30% acetic acid by warming. — b) Solution of α-naphthylamine in acetic acid. 3 g of α-naphylamine are boiled with 700 ml of water; the colourless solution is decanted from the blue violet residue and mixed with 300 ml of glacial acetic acid.

3. Use of Pyramidone Reagent. 3 drops of 5% pyramidone solution and 2 drops of diluted (10%) acetic acid were added to about 1 ml of a solution of suspected nitrite. A violet colouration appears immediately or after a few seconds according to the amount of the nitrite present. If the quantity of nitrite is small, the reaction may be accelerated by heating. The sensitivity of the test is 6 μg/ml of nitrite.

4. Use of Nitrosophenol Complexes. Resorcinol (5 g) and ferrous ammonium sulphate (5 g) are dissolved in separate 5 ml portions of glacial acetic acid and each solution is diluted to 100 ml. One drop each of nitrite solution, resorcinol solution and ferrous solutions are mixed in that order, on a Whatman No. 1 filter paper. A green colour developes and is just discernible with 0.5 μg of nitrite.

5. Use of Benzidine Solution. A solution of benzidine in acetic acid gives a yellowish-red colouration with nitrites on a piece of filter paper. The colour is perceptible to 0.2 μg/ml.

6. Use of Antazoline Reagent. The use of antazoline (Antistine-Ciba), an anti histaminic drug by Clarke[3], seems to be the most sensitive and best of the reagent described so far and has the advantage of detecting nitrite in presence of nitrate and vice-versa.

The test is carried out by adding one drop of a 1% solution of antazoline hydrochloride in 5 N hydrochloric acid to a drop of the test solution. A bright yellow colour appears immediately. The sensitivity limit of the reaction is 0.005 μg/ml.

Detection of Nitrite by Paper Chromatography. The dializate obtained from the minced liver is concentrated to a small volume on a water bath. A drop of this solution is spotted on a sheet of Whatman No. 1 paper along with a control for nitrite. The chromatogram is developed by ascending technique. The solvent used for irrigating the chromatogram is a mixture of n-butanol-pyridine—1.5 N aqueous ammonia (20:10:20). After development for 10—12 hours the chromatogram is dried for 10 min in a current of air at room temperature, followed by spraying with a solution of 1% antazoline in 5 N hydrochloric acid. An orange-yellow spot at R_f 0.23 reveales the presence of nitrite.

Summary

A dializing technique for the isolation of nitrite ions from the cadaveric material in medico-legal cases followed by its paper chromatographic identification is described.

References

[1] Bartík, M., and J. Kupka: Chem. Zvesti **11**, 185 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **163**, 138 (1958). — [2] Boltze, K. H., and H. Katzmann: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 175 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 204 (1956). — [3] Clarke, E. C. G.: Analyst **84**, 662 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **175**, 445 (1960). — [4] Feigl, F.: Spot

Tests in Inorganic Analysis. 5th Edit., London 1958. — [5] Gottlieb, O. R., and M. T. Magalhães: Analyt. Chemistry **30**, 995 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **166**, 147 (1959). — [6] Griess, P.: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 427 (1879). — [7] Kristavelev, P. V., and L. B. Kristaleva: Trudy Tomsk. Univ. **45**, 73 (1957). — [8] Lecco, A., and R. Saper: Bull. Soc. Chim. Belgrade **22**, 161 (1957). — [9] Peach, S. M.: Analyst **83**, 644 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **169**, 144 (1959). — [10] Shnaidermann, S. Ya.: Ukrain. Chim. Ž. **21**, 99 (1955). — [11] Steensma, F. A.: Chem. Weekbl. **53**, 110 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **158**, 148 (1957). — [12] Suter, H. A., and P. H. Suter: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1136; cf. Z. analyt. Chem. **153**, 207 (1956). — [13] Wawrzyczek, W.: Nature (London) **186**, 883 (1959). — [14] Wilson, C. L.: Chem. and Ind. **1940**, 378. — [15] Woodward, P.: Analyst **76**, 727 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 219 (1955). — [16] Zimmer, H.: Z. analyt. Chem. **151**, 258 (1956).

Dr. S. N. Tewari, 18/3 A, The Mall, Kanpur (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur. Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* Sorgfältig durchgesehene, verbesserte und erweiterte Auflage mit einem Anhang Chemiegeschichte. XXIV, 703 Seiten mit 166 Figuren. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1960. Preis DM 28,—.

Die rasche Folge und die bemerkenswerte hohe Zahl der Auflagen des Lehrbuches von Hollemann-Wiberg weisen darauf hin, daß es seine führende Position als ein Standardlehrbuch der anorganischen Chemie behaupten und ausbauen konnte. Eine solche Stellung verpflichtet zu einer häufigen Überarbeitung und Anpassung an den jüngsten Stand der Wissenschaft. In welcher Weise dies geschehen ist, erfährt der Leser aus dem Vorwort, in dem die neu eingefügten Verbindungen und Verbindungsklassen sowie Neuerungen in Definition und Nomenklatur angegeben sind. — An dieser Stelle sei vor allem darauf hingewiesen, daß die Nomenklatur den von der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) veröffentlichten „Richtsätzen für die Nomenklatur der anorganischen Chemie" angepaßt worden ist. Der Studierende wird sich damit abfinden müssen, daß es jetzt Oxide, Hydroxide, Peroxide heißt, daß aber Oxydation beibehalten wird. Sehr zu begrüßen ist der neue Anhang der Geschichte der anorganischen und allgemeinen Chemie, in dem Kurzbiographien bekannter Chemiker, Physiker und Techniker, eine chemiegeschichtliche Zeittabelle, sowie eine Liste der Nobelpreisträger für Chemie enthalten sind. R. Fresenius

Boltz, D. F., *Colorimetric Determination of Non-Metals.* (Chemical Analysis Vol. VIII.) XII, 372 Seiten. Intersci. Publ. New York, London 1958. Preis $ 8.50.

Die Herausgabe dieses Buches ist durch das Sandellsche Buch „Colorimetric Determination of Traces of Metals" (III. Band dieser Reihe[1]) angeregt worden. Es soll eine Ergänzung dazu bilden. Nach einem einleitenden Kapitel vom Herausgeber über Prinzipien und Praxis der colorimetrischen Analyse werden folgende Nichtmetalle abgehandelt: *Phosphor, Silicium, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Tellur* und *Selen* und *Bor*. Es ist ein unbestreitbares Verdienst des Herausgebers, daß es ihm gelungen ist, profilierte Mitarbeiter für alle Kapitel zu finden,

von denen jeder Spezialist auf seinem Gebiet ist. Besonders zu begrüßen sind die klaren und detaillierten Arbeitsvorschriften, die das Buch zum direkten Gebrauch in der Praxis geeignet machen. Zur Vertiefung des behandelten Wissensstoffes sind am Schlusse eines jeden Kapitels zahlreiche Literaturzitate angegeben. — Es ist anzunehmen, daß dieses Buch bald die gleiche große Verbreitung finden wird wie das Werk von SANDELL.

[1] Besprechung vgl. diese Z. **133**, 433 (1951). MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung von Xenon, welches durch radioaktive Spaltung in UO_2-Reaktorelementen entstanden ist, leiten W. W. MORGAN, R. G. HART, F. C. MILLER und W. J. OLMSTEAD[1] das aus dem Schutzrohr entnommene Gas bei 700° C über metallisches Calcium, wodurch N_2 und O_2 gebunden werden. Xenon wird durch Kühlung auf —195° C von Ar, Kr und He abgetrennt. Nach der Wiederverflüchtigung wird das Gas, welches zu 99% aus Xe besteht, auf ein bekanntes Volumen gebracht. Durch Messung des Drucks ergibt sich dann die Xenonmenge mit einer Genauigkeit von 2%. Soll das in den Reaktorelementen eingeschlossene Xenon bestimmt werden, so werden 20—200 mg UO_2 in einer Stahlbombe bei tiefer Temperatur mit wenig Salpetersäure versetzt. Die Bombe wird auf weniger als 1 μ evakuiert und dann auf 100° C erhitzt. Nach dem Auflösen wird die Uranylnitratlösung auf —80° C abgekühlt. Das Gas wird bei 700° C über Calcium geleitet und anschließend bei —195° C an Aktivkohle adsorbiert. Bei —80° C kann dann das Xenon wieder abgepumpt und gemessen werden. Die Fehler betragen bei einer Xenonmenge von 0,02 ml 10%, bei 0,004 ml 25%.

[1] Talanta (London) **6**, 275 (1960). Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River Project, Chalk River, Ontario (Canada). G. DENK

Xenon und Krypton lassen sich nach R. C. KOCH und G. L. GRANDY[1] gaschromatographisch an einer 15 cm langen *Aktivkohlesäule* von etwa 1 cm ∅ mit Helium als Trägergas (0,6 l/min) bei 0° C trennen. Die Trennung der beiden Edelgase erfolgt quantitativ, wie die Verff. mit den Leitisotopen ^{85}Kr und ^{133}Xe nachweisen konnten. Die besten Trenneffekte werden erhalten, wenn die Edelgase zunächst bei sehr tiefen Temperaturen auf die Säule gebracht und anschließend im Heliumstrom bei 0° C eluiert werden. Am Säulenausgang erscheint das Krypton vor dem Xenon.

[1] Nucleonics **18**, 76—80 (1960). Chem. Dep., Nuclear Sci. a. Engng. Corp., Pittsburgh, Pa. (USA). KLAUS BRODERSEN

Eine neue Farbreaktion zur Bestimmung von Alkaliionen beschreiben F. E. CRITCHFIELD und J. B. JOHNSON[1]. Sie besteht im Erhitzen der Alkalilösung zusammen mit Citronensäure und Essigsäureanhydrid, wobei eine stark violettrote Färbung entsteht, die ihr Absorptionsmaximum bei 560 nm hat. Da diese Reaktion quantitativ verläuft und spezifisch ist (sie wird sonst nur von tertiären Aminen gegeben), kann sie zur Bestimmung von Alkaliionen herangezogen werden. Verhindert wird die Farbbildung vor allem durch Eisen(III)-ionen (0,5 μg), nicht durch Eisen(II)-ionen. Als bestes Reduktionsmittel zur Behebung dieser Störung hat sich hier Oxalsäure erwiesen, von der aber auch nur 30 mg den störenden Einfluß von 2 μg Eisen(III)-ionen beseitigen können. Es verhindern ferner die Farbentwicklung: Essigsäure (0,1 g), Methanol (0,05 g), phosphorige Säure (40,0 μg) und Wasser(0,03 g). — *Ausführung.* In zwei 25 ml-Zylindern mit Glasstopfen mischt man jeweils 0,3 ml Citronensäurereagens (2,5 g unter Erwärmen in 100 ml Acetylaceton gelöst) mit einem aliquoten Teil der Probelösung in Essigsäureanhydrid (mit nicht

mehr als 0,5 μMol Alkaliion). Mit Essigsäureanhydrid wird auf ein Gesamtvolumen von 5 ml aufgefüllt, mit 5 ml bidest. Toluol versetzt, verschlossen und geschüttelt. Nach Erwärmen in einem Dampfbad von 98° C während 25 min läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen und mißt unter Verwendung von 1 cm-Küvetten bei 560 nm gegen einen Blindwert, der bei der Bestimmung mitgelaufen war. Der Alkaligehalt wird an einer Eichkurve abgelesen. Zum Aufstellen der Eichkurve bereitet man folgendermaßen eine Standardlösung: Das Alkalisalz wird in sehr wenig Wasser gelöst und mit Essigsäureanhydrid soweit verdünnt, daß 5 ml der Lösung etwa 0,5 μMol Alkaliionen enthalten. Der Wassergehalt der Gesamtlösung darf 0,5% nicht übersteigen. Mit aliquoten Teilen dieses Standards werden, wie beschrieben, die Bestimmungen durchgeführt.

[1] Talanta (London) **5**, 58—61 (1960). Develop. Dpt., Techn. Centre, Union Carbide Chem. Co., South Charleston, W. Va. (USA). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Kalium. *Die direkte Titration von Kalium mit Tetraphenyloborat* führen D. L. SMITH, D. R. JAMIESON und P. J. ELVING[1] mit amperometrischer Endpunktsanzeige an einer Graphitelektrode aus. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt etwa 20 min, die Fehler liegen bei 1%. Starke Oxydationsmittel und Kationen, die mit Tetraphenyloborat ebenfalls Niederschläge bilden, wie Ammonium, Rubidium, Cäsium, Thallium(I), Silber und Quecksilber stören. Das Verfahren wird für die Analyse von Silicaten verwendet. — *Arbeitsvorschrift.* In 25—100 ml der Probelösung mit 0,2 mg K/ml, die 0,25 m an Natriumacetat ist, stellt man mit einer Essigsäure-Natriumacetatlösung p_H 5 ein. An die Graphitelektrode legt man eine Spannung von + 0,55 V bei einer Stromstärke von 45 μA und titriert unter Rühren mit einer Lösung von 3 g Natriumtetraphenyloborat in 100 ml Leitfähigkeitswasser, die amperometrisch bei p_H 5,6 (Acetatpuffer) gegen KCl eingestellt wurde. Nach jeder Zugabe wartet man Konstanz der Stromstärke ab. Die Leitfähigkeit steigt zunächst langsam, nach dem Äquivalenzpunkt, der durch Extrapolation ermittelt wird, rasch an. — *Silicate* raucht man 2mal mit Schwefelsäure-Flußsäure ab, nimmt mit Salzsäure (1:20) auf, filtriert, wäscht mit Salzsäure (1:20), stellt mit Natronlauge p_H 3 ein und verfährt weiter wie oben beschrieben. — *Die Graphitelektrode* wird im Vakuum mit Ceresinwachs imprägniert und nach dem Abkühlen mit Seal-All-Zement bestrichen. Vor der Titration wird die Oberfläche freigelegt und die Elektrode in eine 0,003%ige Lösung von Triton X-100 getaucht. Es können aber auch nicht imprägnierte Elektroden verwendet werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1253—1257 (1960). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).
G. DENK

Eine indirekte komplexometrische Bestimmung des Kaliums wird von A. DE SOUSA[1] beschrieben. Der Niederschlag von Kaliumperchlorat wird durch Abrauchen mit Ammoniumchlorid in KCl übergeführt und dieses mit Silbernitrat gefällt. Das Silberchlorid wird mit Tetracyanonickelat umgesetzt[2]. Die entstandenen Nickelionen werden dann mit ÄDTA titriert. Die Fehler betragen etwa 1%. — *Ausführung.* Den mit Äther gewaschenen Niederschlag von $KClO_4$ mischt man im Platintiegel mit 2—3 g Ammoniumchlorid, bedeckt die Substanz noch mit einer Schicht von NH_4Cl und erhitzt 1—2 Std gelinde, wobei der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt wird. Dann gibt man noch einmal NH_4Cl hinzu und erhitzt wieder $^1/_2$ Std. Nach dem Abkühlen nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, macht salpetersauer, fällt mit 5%iger Silbernitratlösung und kocht 5 min. Man läßt abkühlen, filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht erst mit 0,1%iger $AgNO_3$-Lösung und dann mit 1%iger Salpetersäure und bringt den Filtertiegel mit Inhalt in eine ammoniakalische Lösung von Tetracyanonickelat, die man durch Titration einer ammoniakalischen

0,1 m $NiSO_4$-Lösung mit 1 m KCN-Lösung gegen Murexid erhält. Unter gelindem Erwärmen löst man den Niederschlag und titriert dann mit 0,1 m ÄDTA-Lösung gegen Murexid bis zum Umschlag nach Violett.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 522—523 (1960). Lab. Chim. anal. Fac. Sci., Lissabon (Portugal). — [2] Vgl. auch De Sousa, A.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 520 (1960); vgl. diese Z. **182**, 63 (1961). G. Denk

Kupfer. *o-(p-Toluylsulfonamido)anilin*, abgekürzt T-Sulfonamidin genannt, wird zur gravimetrischen Bestimmung des Kupfers von J. H. Billman, N. S. Janetos und R. Chernin[1] als sehr spezifisches Reagens empfohlen. Die Fällung ist zwischen p_H 6,2 und 8,5 auch aus tartrathaltiger Lösung quantitativ. Der grüne Chelatkomplex von der Formel $Cu(NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}N\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3)_2$ kann bei 110° C getrocknet werden. Silberionen werden durch das Reagens zum Metall reduziert. Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Sb^{3+} und Bi^{3+}, die weiße Niederschläge von basischen Salzen geben, können durch Tartrat maskiert werden. Das Reagens wird für die Analyse von *Legierungen* verwendet. — Zur *Darstellung des Reagenses* rührt man 5 g o-Phenylendiamin mit 30 ml Pyridin, gibt 9 g p-Toluolsulfonylchlorid innerhalb von 2 Std unter Eiskühlung zu und gießt das Gemisch in 60 ml kaltes Wasser. Das ausgeschiedene schwarze Öl wird mit 50%igem Alkohol und Aktivkohle erhitzt. Das nach dem Abkühlen auskristallisierte Rohprodukt wird aus 50%igem Alkohol umkristallisiert. FP 135° C. Die Verbindung kann auch nach E. Riesz, R. Pollak und R. Zifferer[2] erhalten werden. — Für die *gravimetrische Bestimmung des Kupfers* löst man 0,5—1 g der Legierung in 25 ml Salpetersäure (1:1) oder Königswasser, engt auf 10 ml ein, verdünnt auf 50 ml mit Wasser und filtriert, wenn nötig, nach 10 min. Die Lösung wird im Meßkolben zum Liter verdünnt. 25 ml dieser Lösung bringt man auf 150 ml und löst 10 g Natriumtratrat (oder mehr, wenn die Lösung noch trüb ist) darin auf. Man stellt mit 10%iger Natronlauge annähernd p_H 7 ein, fällt tropfenweise mit der Reagenslösung (1 g T-Sulfonamidin in 140 ml 95%igem Alkohol + 60 ml Wasser) unter Rühren und läßt den Niederschlag auf dem Wasserbad bei höchstens 65° C koagulieren. Nach dem Abkühlen filtriert man durch Glasfiltertiegel, wäscht 2—3mal mit Wasser und zum Schluß mit 100 ml 95%igem Alkohol. Der Niederschlag wird bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Faktor 0,1086).

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1342—1344 (1960). Dep. Chem., Indiana Univ. Bloomington, Ind. (USA). — [2] Mh. Chem. **58**, 147 (1931). G. Denk

Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers mit Tetraphenyloxalamiden wird nach M.-A. Papafil, D. Furnică und N. Hurduc[1] am besten in 65%igem Alkohol bei p_H 6 ausgeführt. Die Farbintensität der braunroten Komplexverbindung mit dem Molverhältnis Cu:Tet. = 1:1 ist nach 10 min voll entwickelt und bleibt dann etwa 2 Std konstant. Das Beersche Gesetz gilt von 0,42—42 µg Cu/ml. Eine höhere Kupferkonzentration darf nicht vorliegen, da dieser Wert durch die Löslichkeitsgrenze des Farbkomplexes gegeben ist. Für den gesamten möglichen Konzentrationsbereich werden 7 ml 0,005 m Reagenslösung zugegeben. Die Messung der Lichtabsorption erfolgt mit Grünfilter in einer 1,5 cm-Zelle. Ni, Zn, Co, Mn, Cd und Cr beeinflussen die Bestimmung nicht wesentlich, dagegen stören auch kleine Mengen Al und besonders Fe.

[1] An. sti. Univ. Iaşi, N. S., Sect. 1, **5**, 135—140 (1959). Lab. de chimie physique et générale, Univ. Iaşi (Rumänien). G. Denk

Noch 0,1 µg Gold(III) lassen sich mit *N,N'-Di-2-naphthyl-p-phenylendiamin* als Reagens nachweisen, berichten J. C. Soriano und E. Jungreis[1]. Man verwendet zum Nachweis 1 Tr. der Probelösung von p_H 3—8 und 1—2 Tr. einer

frisch bereiteten, gesätt. Lösung des Reagenses in Aceton. Die Anwesenheit von Gold(III) noch in Verdünnungen bis zu 1:500000 wird durch eine rotbraune Färbung angezeigt. Es stören: Fe^{3+}, Ce^{4+} und Os^{8+}. Durch Zusatz von Fluorid und Kochen lassen sich diese Störungen umgehen. Sulfidionen müssen vorher mit Zinkcarbonat gefällt werden. Bei Anwesenheit von SO_3^{2-} oder $[Fe(CN)_6]^{3-}$ kocht man die Lösung mit 6%iger Wasserstoffperoxidlösung. Permanganat wird vor dem Goldnachweis mit 1—2 Tr. 0,1%iger Arsenigsäurelösung und 10%iger Sodalösung zerstört.

[1] Talanta (London) **5**, 127—128 (1960). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel).

KLAUS BRODERSEN

Beryllium. *Eine spektralphotometrische Berylliumbestimmung* mit *2-Phenoxychinizarin-3,4'-disulfonsäure* beschreiben E. G. OWENS II und J. H. YOE[1]. Bei Verwendung des Calcium-ÄDTA-Komplexes als Maskierungsmittel stören nur noch: Cr^{3+}, Mg^{2+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, F^- und PO_4^{3-}. Zur Abtrennung störender Ionen eignet sich entweder die Behandlung der Probelösung mit einem Ionenaustauscher (Amberlite IR-120) oder die Elektrolyse an einer Quecksilberkathode. Die Nachweisempfindlichkeit für Beryllium beträgt 1:125000000. — *Ausführung.* 5—20 ml der Probelösung vom p_H 2—3,5 mit 5—35 μg Beryllium versetzt man mit 10 ml der Ca-ÄDTA-Lösung [18,6 g Na_2ÄDTA, 12 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in 350 ml Wasser lösen, 6 ml konz. Ammoniak zusetzen, auf 500 ml verdünnen], 10 ml 0,1%iger Lösung des Dikaliumsalzes des Reagenses und 5 ml 4 m Ammoniumacetatlösung, verdünnt auf 50 ml, bringt den p_H-Wert mit Ammoniak bzw. Essigsäure auf 6,0 $\pm$ 0,1 und photometriert nach 1 Std bei 550 nm. — Zur Bestimmung von Beryllium in *Beryll*, *Aluminium*, *Kupferlegierung*, *Bronze* und *Stahl* werden spezielle Arbeitsvorschriften angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1345—1349 (1960). Pratt Trace Analysis Lab., Univ. Charlottesville, Va. (USA).

KLAUS BRODERSEN

Eine Mikrobestimmuug des Berylliums gründen J. BRIL und E. PRUVOT[1] auf de *Fluorescenzmessung des Beryllium-Morinkomplexes* bei 480 nm. Die Empfindlichkeit ist am größten in etwa 60%igem Alkohol, der 0,1—0,2 m an Natriumhydroxid ist. Die entstehende Komplexverbindung hat die Formel $Be_3(Mor)_2$. Zur Messung wird die Probelösung mit 1—100 μg Be und dem p_H-Wert 4 im 50 ml-Meßkolben mit 1 ml einer 0,5%igen alkoholischen Morinlösung, 2 ml 5 n Natronlauge und 30 ml Äthanol versetzt und mit Wasser zur Marke verdünnt. Mit Lösungen bekannten Gehaltes wird eine Eichkurve aufgestellt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 577—579. Comp. Léchiney, L.R.M.-St.-Jean-de-Maurienne.

G. DENK

Zur Trennung des Berylliums von Aluminium [und Eisen(III)] schlagen K. VETEJŠKA und J. MAZÁČEK[1] vor, in schwefelsaurer Lösung an Kationenaustauschern zu arbeiten, weil Schwefelsäure meistens für den Aufschluß des Berylls verwendet wird. Von einem stark sauren Kationenaustauscher werden aus etwa 0,5—0,7 n schwefelsaurer Lösung nur die Nebenbestandteile festgehalten, während Beryllium durchläuft. Die relativ hohen Fehler von etwa 3% lassen die Ausnützung dieses Verfahrens für analytische Zwecke fraglich erscheinen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2245—2247 (1960). Inst. f. Erzforsch. Prag (ČSSR).

R. KLEMENT

Calcium. *Die ÄDTA-Titration des Calciums mit Murexid* als Indicator wird durch Magnesium negativ beeinflußt. Magnesium bildet Hydroxidniederschläge, die den Calcium-Murexid-Komplex inaktivieren und adsorbieren. J. C. VAN SCHOUWENBURG[1] empfiehlt, dem Titrationsgemisch „Carbocel" (Natriumcarboxymethylcellulose) als Schutzkolloid zuzufügen, welches das Ausfallen eines sichtbaren

Hydroxidniederschlages verhindert. Auf diese Weise ist es möglich, auch wenig *Calcium neben viel Magnesium* zu bestimmen. Verwendet man hingegen statt Murexid *Azofarbstoffe als Indicatoren*, so werden bei diesem Verfahren in der Regel zu hohe Calciumwerte ermittelt. — Störungen, die durch Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan und Aluminium auftreten können, beseitigt man durch Zugabe von Kaliumcyanid und Triäthanolamin. — *Ausführung.* Zu 1–6 ml der neutralen Probelösung fügt man in einem Hartglas-Reagensglas langsam unter Rühren nacheinander folgende Reagentien: 0,2 ml Triäthanolaminlösung (25 ml/100 ml dest. Wasser), 2 Tr. Kaliumcyanidlösung (3,2 g/100 ml dest. Wasser, mit 3 ml 10^{-3} n ÄDTA-Lösung versetzt), 0,2 ml 0,5%ige wäßrige Carbocellösung (mit 5 ml 10^{-3} n ÄDTA-Lösung je 100 ml versetzt) und 0,4 ml 1 n Natronlauge. Nach $^1/_2$ Std wird 0,1 ml wäßrige Murexidlösung (25 mg/100 ml) hinzugefügt und auf ein Gesamtvolumen von 8 ml mit dest. Wasser aufgefüllt. Man titriert unter Verwendung eines Vitraton-Titriergeräts mit 10^{-3} n ÄDTA-Lösung, die gegen Calciumchlorid eingestellt worden ist. Bei einem durchschnittlichen Gehalt von 1,20 µg Calcium beträgt der Fehler 3,67%, bei 12,0 µg 1,65%. Bei diesen Calciummengen ergibt gleichzeitig in 5–10facher Konzentration vorhandenes Magnesium nur Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 709–711 (1960). Landwirtschaftl. Univ. Wageningen u. Inst. Bodenkunde, Groningen (Niederlande). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Schnellbestimmung von Calcium als Oxalat in Gegenwart von Aluminium, Eisen und anderen Verunreinigungen. H. L. WATTS[1] entwickelt ein Verfahren, dessen Prinzip darauf beruht, daß bei Komplexbildung der 3wertigen Elemente mit Natriumgluconat das Calciumoxalat aus ammoniakalischer Lösung gefällt werden kann, ohne daß die störenden Ionen vorher entfernt werden müßten. Strontium stört die Bestimmung. Bei Anwesenheit von großen Mengen Magnesium, z. B. in *Dolomit*, muß das Verfahren durch eine Umfällung modifiziert werden; man erreicht auch dann eine Standardabweichung von 0,08% CaO. Das Calciumgluconat ist 75mal löslicher als das von FORTNER und COOMBS (unveröffentlicht) vorgeschlagene Calciumtartrat. — *Ausführung.* Man schließt eine 1,0 g-Probe durch ein Säuregemisch oder durch Schmelzen auf, entfernt das Silicium als Fluorid und fügt Salzsäure zu der Probe. In einem 400–600 ml-Becherglas gibt man zu einer Lösung, die 0,2 g der Probe enthält, 5–6 ml 20%ige Natriumgluconatlösung und etwa 25 ml gesätt. Ammoniumoxalatlösung zu und erhitzt bis nahe zum Siedepunkt. Dann versetzt man mit einigen Tropfen Methylrotindicator und tropfenweise unter Rühren mit Ammoniak bis zum Farbumschlag nach Gelb. Nach 30 min Stehen filtriert man ab, wäscht mit Ammoniak aus, spült den Oxalatniederschlag mit heißem Wasser in das Becherglas zurück, fügt 10–15 ml Schwefelsäure (1:1) zu, verdünnt mit heißem Wasser auf 150 ml und titriert mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1189–1190 (1960). Alcoa Res. Lab., Aluminum Co. of East St. Louis, Ill. (USA). LISELOTT JOHANNSEN

Für die Abtrennung geringer Mengen Zink von anderen Metallen durch Extraktion mit Dithizon empfehlen D. W. MARGERUM und F. SANTACANA[1] nach Prüfung verschiedener Verfahren Bis(2-hydroxyäthyl)dithiocarbaminat (= Diäthanoldithiocarbaminat) als Maskierungsmittel für mitextrahierte Metalle. 30 µg Zn werden auf diese Weise mit einer Genauigkeit von 99 ± 1,8% wiedergefunden, auch bei einem 10fachen Überschuß an Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Fe, Mn, Cr und Sn. Selbst bei der 100fachen Menge anderer Metalle ist die Genauigkeit noch befriedigend. Um die Konzentration an Schwermetallionen zu vermindern,

wird auch noch KCN zugegeben. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode wurde mit dem Isotop ^{65}Zn überprüft, da sie zur Bestimmung von Zinkverunreinigungen im *Wasser* und in *Chemikalien* verwendet werden soll.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1157—1161 (1960). Dep. Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA). G. Denk

Kleine Mengen Cadmium können spektrophotometrisch bestimmt werden, indem nach N. Oi[1] der Cadmium-glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)-Komplex mit Chloroform-Pyridin (5:1) bei p_H 10,6—13,6 extrahiert und die Extinktion der blauen Lösung bei 610 nm gemessen wird. Die Farbintensität bleibt 60 min konstant. Das Beersche Gesetz gilt von 1—40 μg Cd/10 ml. Bis zu 1 mg Nickel oder Kobalt werden mit 1 ml 5%iger KCN-Lösung maskiert. Anschließend wird das Cadmium mit 1 ml 10%iger Formalinlösung demaskiert. Geringe Mengen anderer Metalle (bis zu 1 mg) stören nicht. Das Verfahren eignet sich zur *Bestimmung von Cadmium im metallischen Zink.*

[1] Jap. Analyst **9**, 770—773 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Dept. appl. Chem., Fac. Engng., Toyama Univ. (Japan). G. Denk

Bor. *Die photometrische Bestimmung von Bor* führen L. C. Pasztor und J. D. Bode[1] nach Extraktion des Elements mit Dichloräthan und Monomethylthionin (Azure C) aus. Mit dem 1:1-Farbkomplex, zu dessen Bildung ein 5facher Reagensüberschuß erforderlich ist, können 0,1—200 μg B ermittelt werden. Das Verfahren wird für die Analyse von Stählen vorgeschlagen. Die darin üblicherweise vorkommenden Elemente stören nicht. Die Arbeitsweise ist die gleiche, wie bei der Bestimmung mit Methylenblau[2], jedoch ist der Blindwert des Reagenses viel kleiner und der Borgehalt kann in weiteren Grenzen schwanken. — *Ausführung.* Man löst 0,1 g der Probe in 10 ml 2,5 n Schwefelsäure, filtriert, wenn nötig und schließt den Rückstand mit 1 g Na_2CO_3 auf. Die erkaltete Schmelze löst man im Filtrat, gibt noch 4 ml 2,5 n Schwefelsäure und 5 ml 5%ige Flußsäure hinzu, oxydiert nach 2 Std durch Titration mit 0,1 m $KMnO_4$-Lösung, fügt dann 2—3 ml 4%ige Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung hinzu und verdünnt auf 50 ml. Die Lösung versetzt man mit 10 ml einer 0,002 oder 0,005 m Lösung von Azure C, extrahiert mit 1,2-Dichloräthan oder einer Mischung mit 1,2-Dichlorpropan oder Tetrachlorkohlenstoff und mißt die Extinktion bei 658 nm. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1530—1531 (1960). Graham Res. Lab., Jones & Laughlin Steel Corp. Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] Pasztor, L. C., J. D. Bode u. Z. Fernando: Analyt. Chemistry **32**, 277 (1960); vgl. diese Z. **177**, 312 (1960). G. Denk

Für die alkalimetrische Bestimmung kleiner Mengen Bor scheidet J. C. Neace[1] störende Metalle durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode ab. Bei einem Borgehalt bis zu 0,1% beträgt die absolute Genauigkeit 0,002%. — *Ausführung.* Die Einwaage (5 g bei einem Borgehalt von bis zu 0,2%) kocht man über Nacht mit 150 ml Schwefelsäure (1:2) am Rückflußkühler und filtriert. Man verascht das Filter im Platintiegel, steigert die Temperatur langsam auf 600° C, gibt 15 g Na_2CO_3 hinzu und glüht 30—40 min bei 950° C. Den Platintiegel stellt man in das schwefelsaure Filtrat, bis die Schmelze gelöst ist und füllt, gegebenenfalls nach nochmaliger Filtration, im 500 ml-Meßkolben zur Marke auf. 50 ml dieser Lösung elektrolysiert man 1—2 Std an einer Quecksilberkathode mit einer Stromstärke von 6 A, wobei man die Zelle mit fließendem Wasser kühlt. Dann stellt man mit 50%iger Natronlauge p_H 7,5 ein, filtriert, säuert mit 2 Tr. Schwefelsäure (1:4) an und kocht CO_2 heraus, wobei der Kolben mit einem Luftkühler verschlossen wird. Nach dem Abkühlen

stellt man mit Hilfe eines p_H-Meters p_H 7,3 ein, versetzt die Lösung mit 7 g Mannit und titriert mit 0,005 n Natronlauge, bis sich wieder der p_H-Wert 7,3 eingestellt hat. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. Die Lauge wird gegen eine bekannte Menge Borat, die ebenso behandelt wurde, eingestellt. Sämtliche Geräte müssen aus Polyäthylen oder borfreiem Glas bestehen.

[1] Chemist-Analyst **49**, 71—72 (1960). Nuclear Div., The Martin Co., Baltimore, (USA). G. Denk

Yttrium bildet nach L. S. Serdjuk und G. P. Fedorova[1] mit Stilbazo bei p_H 7 einen Farbkomplex (Molverhältnis Y: Reagens = 1:2), dessen Absorptionsmaximum bei 540 nm liegt. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 5—35 μg Y erfüllt. Lanthan reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit dem Reagens, führt aber zu einer Farbvertiefung, welche sich jedoch durch Zusatz von etwas Aceton aufheben läßt. Cer stört nicht, während Gadolinium und Erbium ebenfalls mit dem Reagens reagieren. ÄDTA, Tartrate, Phosphate, Oxalate, Fluoride, Ascorbinsäure, Bernsteinsäure, Azelainsäure und Adipinsäure stören bereits in geringen Mengen.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 287—290 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Dnjepropetrovsk (UdSSR). H. Wunderlich

Die Trennung der Seltenen Erden der ersten „Halbperiode" ist nach den Untersuchungen von S. Siekierski und I. Fidelis[1] im Anschluß an die erfolgreiche Zirkonium-Niobtrennung[2] durch Verteilungschromatographie mit Phasenumkehr unter Verwendung von Tributylphosphat (TBP) als stationäre Phase (auf Kieselgur) und konz. Salpetersäure als mobile Phase möglich. Die Trennfaktoren sind hierbei größer als an Ionenaustauschern; außerdem sind die Elutionskurven steil, symmetrisch und zeigen kaum Schwanzbildung. Die verwendeten Säulen von 11 cm Höhe und 3 mm ⌀ (0,3 g Kieselgur + 0,18 ml TBP) entsprechen etwa 400 theoretischen Böden. Die Säulen sind monatelang stabil, außer wenn die Salpetersäurekonzentration über 16 Mol/l liegt. Bei Durchflußgeschwindigkeiten von 0,2 bis 0,8 ml/cm²/sec ist das Trennvermögen der Säulen nahezu unverändert. 0,05 ml der radioaktiven Lösung (trägerfrei oder mit 0,02 mg des jeweiligen Elements) werden mit etwa 4 Tr./min chromatographiert. Jeder 5. Tr. wird gesammelt, verdampft und seine Aktivität mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. Die Trennung *Ce-Nd-Pm* ist mit 15,8 m Salpetersäure möglich, doch tritt eine geringe Überlappung auf. *Ce-Pm-Sm-Eu-Gd-Tb* lassen sich mit 15,1 m Salpetersäure gut trennen, wobei sich nur Eu und Gd etwas überlappen. Die *Eu-Tb-Y*-Trennung gelingt einwandfrei mit 11,5 m Salpetersäure. Y wird nach dem Tb eluiert und läßt sich somit leicht von allen leichten Seltenen Erden abtrennen. Die Trennung von Ce, Pr und Nd scheint selbst in konz. Salpetersäure nicht möglich zu sein. Die Trennung Eu-Gd macht ähnliche Schwierigkeiten wie beim Ionenaustausch. Ein Vorteil ist, daß das Eluat bei diesem Verfahren keine Salze, sondern nur Salpetersäure enthält, die leicht abgedampft werden kann.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 60—64 (1960). Kernforschungsinstitut, Warschau (Polen). — [2] Siekierski, S., u. B. Kotlińska: Atomnaya Energ. **7**, 160 (1959). E. Bankmann

Eine röntgenfluorescenz-spektrometrische Methode zur Bestimmung höherer Konzentrationen von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym beschreiben D. R. Maneval und H. L. Lovell[1]. Um zur Analyse möglichst homogene Proben zu haben, schließen die Verff. 0,1 g der vorliegenden Probe mit 10 g Natriumborat in einem Platintiegel auf, bis die Lösung klar ist und gießen dann ihre Probe in eine auf

400° C vorgeheizte Aluminiumplatte. Die Abkühlung der Proben muß vorsichtig erfolgen, damit die Probenscheiben nicht zerspringen. Zur Untersuchung verwenden die Verff. ein General Electric XRD-5-Spektrometer mit Proportionaldurchfluß-zähler, der bei 1,8 kV betrieben wird. Das Spektrometer ist mit einem Lithium-fluoridkristall ausgerüstet und bei den Elementen Lanthan, Cer und Neodym wird die Röntgenröhre mit 50 kV und 25 mA bei 0,25 mm Sollerblende und bei Praseo-dym mit 50 kV und 50 mA bei 0,13 mm Sollerblende betrieben. Die Verff. verwenden zur Analyse die $L\alpha 1$-Linien von Lanthan und Cer, sowie die $L\beta 1$-Linien von Praseo-dym und Neodym. In einer Tabelle sind die möglichen Störlinien für diese aus-gewählten Analysenlinien angegeben. Wenn notwendig schlagen die Verff. vor, Thorium, Hafnium, Zirkonium und andere Störelemente durch eine Oxalattrennung vorher zu entfernen. Außerdem wird mitgeteilt, daß für je 10% CeO_2, das in der Probe enthalten ist, der Pr_6O_{11}-Gehalt um 0,1% zu hoch gefunden wird und korrigiert werden muß.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1289—1292 (1960). State Univ., University Park, Pa. (USA). F. Rosendahl

Erbium und Holmium können nach I. I. Antipova-Karataeva und Yu. I. Kucenko[1] spektrophotometrisch bestimmt werden, indem man die Farbintensität ihrer wäßrigen Chloridlösungen bei 522,2 nm (Erbium) bzw. bei 536,8 nm (Hol-mium) mißt. Methanolische Lösungen können bei 520,8 nm (Er) bzw. 537,0 nm (Ho) gemessen werden. Dysprosium und andere Seltene Erden stören die Bestimmun-gen nicht, die innerhalb der Konzentrationsgrenzen von 0,05—1,0% mit einer Genauigkeit von 3—5% durchgeführt werden können.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 581—586 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). O. Gautsch

Uran. *Schmelzkörper für die fluorimetrische Uranbestimmung* lassen sich mit einem von P. Berthollet[1] beschriebenen Brenner in reproduzierbarer Weise herstellen. Das von der Mischdüse eines großen Meker-Brenners gelieferte Gas-Luft-gemisch wird seitlich in einen doppelwandigen Hohlzylinder (Außendurchmesser 100 mm, Höhe 50 mm) eingeführt, auf dessen oberer Abschlußplatte 10 Brenner-köpfe ringförmig angeordnet sind. Durch die Zylinderachse läuft eine konzentrisch montierte Welle, die an der Unterseite des Zylinders über Kegelräder von einem langsam laufenden, seitlich am Brenngaszylinder angebrachten Elektromotor in langsame Umdrehung versetzt wird (10 U/min). Auf das obere Ende dieser Welle wird ein Drahtnetz aus einer Chrom-Nickellegierung horizontal aufgesetzt und mit Mitnehmerstiften befestigt. Auf dieses Drahtnetz setzt man die Platinschälchen mit dem Schmelzgut. Während des Betriebes wird die Welle mitsamt dem Drahtnetz und den darauf stehenden Schalen gedreht; gleichzeitig wird die Brenngaszufuhr über ein Flüssigkeitsdifferentialmanometer kontrolliert und auf einen vorher er-mittelten Optimalwert einreguliert. Auf diese Weise werden die Proben unter sehr gleichmäßigen Bedingungen erschmolzen. Sie liefern wesentlich genauere Werte als einzeln hergestellte Schmelzkörper. Aus den vom Verf. angegebenen Meßwerten ergibt sich eine Varianz von 1% gegenüber 9% bei Einzelanfertigung.

[1] Chim. analytique **41**, 63—64 (1959). Direction Rech. Exploitat. Miniéres (Frankreich). H. Hartkamp

Die spektralphotometrische Bestimmung von Uran mit 3-Oximino-methyl-salicyl-säure beschreiben A. K. Ray und P. Rây[1]. Bei einem p_H-Optimum von 7,5 bis 9,2 ergibt Uran mit dem Reagens eine orangerote Färbung, die bis 30° C stabil ist und ihr Absorptionsmaximum bei 400 nm hat. Mit steigender Reagensmenge wird

auch die Farbintensität größer, bis sie bei dem 5—6fach molaren Verhältnis zu Uran konstant bleibt. Viele Anionen und Kationen stören die Farbentwicklung, ausgenommen Nitrat, Chlorid und Sulfat. Es ist deshalb notwendig, Uran vor der Bestimmung von den störenden Ionen (z. B. Phosphat, Borat, Oxalat, Citrat, Tartrat, Fluorid usw.) abzutrennen. — *Arbeitsweise.* Ein aliquoter Teil der reinen Uransalzlösung (vorliegend als Chlorid oder Nitrat) wird mit der 7fach molaren Menge an frisch hergestellter wäßriger 3-Oximino-methylsalicylsäurelösung versetzt und auf ein bestimmtes Volumen mit Wasser verdünnt. Man bringt die Lösung mit Kalilauge auf einen zwischen 7,5 und 9,2 liegenden p_H-Wert und mißt bei 400 nm gegen einen Blindwert. Bei bekanntem Extinktionskoeffizienten läßt sich aus den ermittelten Werten der Urangehalt berechnen. — Die zu messende Lösung sollte einen Urangehalt von 14 bis 115 ppm besitzen. Die Empfindlichkeit beträgt 0,12 μg U/ml.

[1] J. Indian chem. Soc. **37**, 141—145 (1960). Inorg. Chem. Lab., Indian Assoc. Cult. Sci., Jadavpur, Calcutta (Indien). Annemarie Hollstein

Auf Fehlermöglichkeiten bei der Titration von ^{235}Uran enthaltenden Lösungen machen J. Rynasiewicz, R. F. Dufour und D. P. Stricos[1] aufmerksam. Die Verff. haben gefunden, daß eine mit Zink-Amalgam zu U^{3+}/U^{4+}-Gemisch reduzierte Lösung schon nach 15 min langem Stehen an Luft nur noch U^{4+} und U^{6+} enthält. Die Oxydation scheint nicht nur durch Verunreinigungen durch Mikrogramm-Mengen Molybdän katalytisch beschleunigt zu werden, sondern soll auch mit der α- und γ-Strahlung des Urans-235 in diesen Lösungen zusammenhängen. Die Verff. wollen später über ihre Untersuchungen ausführlich berichten.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1048 (1960). Knolls Atomic Power Lab., General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA). Klaus Brodersen

Eine Bestimmung des ^{235}Urangehaltes nach der Isotopenverdünnungsmethode mit ^{233}Uran als Tracer beschreiben R. K. Webster, D. F. Dance, J. W. Morgan, E. R. Preece, L. J. Slee und A. A. Smales[1]. Die Methode gestattet den ^{235}Urangehalt im Bereich von 50—93% als Isotopenanteil im Uran auf 0,4% genau zu bestimmen. Natürliches Isotopengemisch des Urans eignet sich als Tracer bei dieser *massenspektroskopischen* Methode nicht. Das Original enthält ausführliche Arbeitsvorschriften.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 101—115 (1960). A.E.R.E., Harwell (England). Klaus Brodersen

Trennung und Bestimmung von Uran und Thorium. Nach A. N. Bhat und B. D. Jain[1] gelingt die Trennung von Uran und Thorium von Cer und Lanthan durch Komplexbildung mit *3-Acetyl-4-hydroxycumarin*, wie auch die Trennung von Uran und Thorium voneinander dank unterschiedlicher Löslichkeit der Metallkomplexe der beiden Elemente in Äthanol. — *Arbeitsweise.* Lösungen von Uranyl- und Thoriumnitrat (U_3O_8 : ThO_2 = 1:1 bis 1:2) werden mit Äthanol auf das doppelte Volumen verdünnt. Übersteigt der Thoriumgehalt das Verhältnis U_3O_8 : ThO_2 = 1:2, so muß das Volumenverhältnis Äthanol-Wasser = 3:1 betragen. (Bei mehr als der 5fachen Menge Th gegenüber U wird die Bestimmung ungenau.) Eine 2%ige äthanolische Reagenslösung (siehe unten) wird unter Rühren zur warmen Lösung zugetropft. Beim Abkühlen fällt der schwachgelbe Uranylkomplex aus, wird filtriert, mit etwa 200 ml heißem Äthanol-Wasser (1:1) gewaschen, getrocknet und zu U_3O_8 verglüht. Nach der Filtration verkocht man das Äthanol; beim Abkühlen fällt nun der rotgelbe Thoriumkomplex aus, wird filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu ThO_2 verglüht. Testanalysen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen eingesetztem und gefundenem U_3O_8 bzw. ThO_2. In speziellen Analysenreihen wurde die Reproduzierbarkeit der Uran- bzw. Thoriumbestimmung in Anwesenheit selbst

10facher Mengen von Cer und Lanthan getestet. Eine Störung wurde nicht beobachtet, jedoch muß das Cer als Ce^{III} vorliegen. Der p_H-Bereich für die Fällung des Uranylkomplexes liegt zwischen p_H 1,5 bis 7. Bei $p_H < 1{,}5$ wird das Reagens selbst gefällt. Oberhalb p_H 4,5 wird die Trennung des Urans von Th^{IV}, Ce^{III} und La gestört, da deren Salze dann hydrolysieren. Der optimale p_H-Bereich zur Trennung der genannten Elemente liegt also zwischen p_H 2—4. — *Reagens.* Man stellt 4-Hydroxycumarin nach M. A. Stahmann, I. Wolff und K. P. Link[2] dar und acetyliert es in trockenem Pyridin nach dem Verfahren von H. R. Eisenhauer und K. P. Link[3].

[1] Talanta (London) **4**, 13—16 (1960). Dep. Chemistry, Univ. Delhi (Indien). — [2] J. Amer. chem. Soc. **65**, 2285 (1943). — [3] J. Amer. chem. Soc. **75**, 2044 (1953).

R. Hönigschmid-Grossich

Die Trennung von Uran und Protactinium von Thorium läßt sich durch Extraktion mit „*sekundären Aminen*" durchführen, berichten F. Ichikawa und S. Uruno[1]. Die Verff. haben mit den *Anionenaustauschern Amberlite-LA-1* und *-LA-2* in *Kerosen* als Lösungsmittel gearbeitet. Man extrahiert aus der 8 n salzsauren Probelösung mit 30% Amberlite in Kerosen Protaktinium und Uran zusammen, entfernt mit 3 n Salzsäure das Protactinium und mit 0,1 n Natriumnitratlösung das Uran aus der organischen Phase. — Uran läßt sich aus im Reaktor mit Neutronen bestrahltem Thorium auch abtrennen, wenn man aus 3 n salzsaurer Lösung mit 30% Amberlite in Kerosen extrahiert. Das Protactinium-233 bleibt dabei zu 98,5% in der wäßrigen Phase. Aus der organischen Phase läßt sich das Uran wieder quantitativ mit 0,1 n Natriumnitratlösung rückextrahieren. Im Original sind beide Methoden ausführlich beschrieben. — Die Strahlungsdosen von etwa $5 \cdot 10^7$ Röntgen beeinträchtigen die Kapazität der Ionenaustauscher nicht.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 569—575 (1960). Jap. Atom. Energy Res. Inst., Tokai, Ibaraki-hen (Japan). Klaus Brodersen

Plutonium. *Eine röntgenfluorescenzspektrometrische Methode zur Plutoniumbestimmung* im Konzentrationsbereich von 10 ppm bis 100% für feste Stoffe und von 5—250 g/l für flüssige Proben beschreibt W. S. Turnley[1]. Bei festen Proben im Konzentrationsbereich von 0,5—88% Plutonium wird die Probe getrocknet und in einem Stahlbehälter fein gemörsert. 1—2 g dieser Probe werden zusammen mit einer Yttriumlösung (25 g Y_2O_3/l) als innerem Standard und etwa 8—9 g $Al(OH)_3$-MgO-Paste als Matrix in einem kleinen Kunststoffgefäß gründlich vermischt. Diese Mischung wird in einen Probenhalter gegeben, der mit einer Mylarfolie abgedeckt wird. — Bei Pasten mit niedrigen Plutoniumgehalten (10—5000 ppm) werden zu 10 g Probenpaste 1 ml einer Yttriumlösung mit 1,875 g Y_2O_3/l gegeben und dann analog gemischt und eingefüllt. — Ein oder mehr Milliliter einer flüssigen Plutoniumlösung werden mit 1 ml Yttriumlösung (5 g Y_2O_3/l) und Wasser auf 10 ml aufgefüllt und ebenfalls in mit Mylarfolie abgedeckte Probenhalter gegeben. — Die so vorbereiteten Proben werden mit einem Norelco-Fluorescenzspektrometer mit Lithiumfluoridkristall, Scintillationszähler, Differentialdiskriminator und Molybdänröhre (50 kV, 40 mA) untersucht. Gemessen wird das Intensitätsverhältnis der Plutonium Lα-Linie ($2\vartheta = 24{,}90°$, $\lambda = 0{,}8682$ Å) zur Yttrium Kα-Linie ($2\vartheta = 23{,}75°$, $\lambda = 0{,}829$ Å). Der Untergrund wird bei $2\vartheta = 27{,}0°$ gemessen. Der Verf. gibt in Tabellen Meßreihen an und findet eine Standardabweichung von 0,63%, 1,24% bzw. 9,92% relativ für die festen Proben hoher Konzentration, die flüssigen Proben bzw. die Pasten mit niedrigen Gehalten. Die Probenvorbereitung ist detailliert beschrieben und erfolgt in speziellen Abzügen und vakuumdichten Arbeitskästen.

[1] Talanta (London) **6**, 189—195 (1960). The Dow Chem. Comp., Rocky Flats Plant, Denver, Col. (USA). F. Rosendahl

Die oxydimetrische Bestimmung von metallischem Plutonium führen C. E. Pietri und J. A. Baglio[1] nach dem Auflösen des Metalls in 4 n Schwefelsäure und Reduktion zu Pu^{III} mit Zinkamalgam im Jones-Reduktor mit Kaliumdichromat (Nat. Bureau of Standards) durch. Die Endpunktsanzeige erfolgt potentiometrisch unter Verwendung polarisierter Goldelektroden. Über 99% der benötigten Dichromatlösung werden aus einer Wägebürette zugegeben, der Rest wird aus einer Mikrobürette zugetropft. Wenn sofort nach der Reduktion titriert wird, ist die Oxydation zu Pu^{IV} durch Luftsauerstoff belanglos. Bei Einwaagen von 70—141 mg betragen die Fehler 0,04%. — *Ausführung.* Etwa 100 mg des Metalls löst man in 10 ml 4 n Schwefelsäure, läßt die Lösung durch den mit Zinkamalgam gefüllten Reduktor mit einer Geschwindigkeit von höchstens 3 ml/min fließen und wäscht erst 2mal mit je 15 ml 4 n Schwefelsäure und zum Schluß mit 15 ml Wasser nach. Dann gibt man aus der Wägebürette so lange Dichromatlösung (0,7 g $K_2Cr_2O_7$/1 l 4 n Schwefelsäure) hinzu, bis die Lösung blaß orange wird und titriert nun unter magnetischem Rühren langsam weiter, bis das Potential von 0 auf etwa 200 mV gestiegen ist. Nun titriert man aus der Mikrobürette mit verd. Lösung (250 mg $K_2Cr_2O_7$/1 l 4 n Schwefelsäure) bis zum Endpunkt, der nahe bei 450 mV liegt. — Ist das Pu-Metall oberflächlich oxydiert, so kratzt man die Oxydschicht vor dem Lösen entweder mit dem Spatel ab, oder entfernt die Schicht unter Wasser mit einer Feile oder auf elektrolytischem Wege.

[1] Talanta (London) **6**, 159—166 (1960). U.S. Atomic Energy Commission, New Brunswick Lab., New Brunswick, New Jersey (USA). G. Denk

Die komplexometrische Bestimmung von Plutonium(IV) mit Arsenazo I als Indicator untersuchen P. N. Palej und Čžan Venj-cin[1]. In 0,5 n Salpetersäure gelöstes Plutonium wird mit 0,005 m—0,01 m ÄDTA-Lösung unter Anwendung von Arsenazo als Indicator titriert. Der Farbumschlag erfolgt bei ÄDTA-Überschuß von Blauviolett auf Rosa, und ist besonders ausgeprägt bei Lösungen, die 0,1—0,2 n an Salz- oder Salpetersäure sind und 0,1—0,2 mg Pu/ml enthalten. Auf 40—100 ml Lösung kommen 10—20 Tr. 0,4%ige Lösung von Arsenazo. La, Cr^{III}, Pb, Ni, Ca, Mg, Zn, Al, Cd, UO_2^{2+} und Mn stören nicht, wohl aber stören Th, Zr, Fe^{3+} und U^{4+}. 3—4% der Pu-Menge an Fe^{3+} sind zulässig.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 598—600 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Geochem. u. anal. chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. O. Gautsch

Eine Titrationsapparatur mit elektronisch kontrolliertem Potential für die coulometrische Redox-Titration von Plutonium wird von M. T. Kelley, H. C. Jones und D. J. Fisher[1] beschrieben. Durch Verwendung eines Integrators hoher Stabilität, der einen genau definierten Anteil des Zellenstromes (1/800 bzw. 1/40000, je nach Stellung eines Empfindlichkeitsschalters) sammelt, lassen sich noch 50 μg Pu mit einer relativen Standardabweichung von 1,5% bestimmen. Das Original bringt die Blockschaltbilder der allgemein verwendbaren Apparatur für Reduktions- und Oxydationstitrationen und eine Beschreibung der Arbeitsweise des Gerätes.

[1] Talanta (London) **6**, 185—188 (1960). Oak Ridge National Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). K. H. Neeb

Um die Bestimmung von Americium in neutronenbestrahltem Plutonium mit Hilfe der α-Aktivität zu ermöglichen, geben J. Bubernak, M. Lew und G. Matlack[1] einen Weg zur Abtrennung der übrigen strahlenden Verunreinigungen an. Die Plutoniumproben, die 1 Std im Siedewasserreaktor mit einem Neutronenfluß von 10^{12}/cm²/sec bestrahlt worden waren, wurden zunächst in Salzsäure gelöst.

1 mg Pu enthaltende Anteile wurden dann mit 1 mg La als Trägersubstanz versetzt und ammoniakalisch gemacht. Die entstandene Fällung, die Am, Pu und Seltene Erden enthielt, während andere Spaltprodukte in Lösung blieben, wurde in Salpetersäure gelöst, mit 4 Tr. 0,1 m Cer(IV)-sulfatlösung versetzt und 10 min erhitzt, um Pu in den sechswertigen Zustand zu überführen. Nach dem Abkühlen wurde das Cer mit 3 Tr. 20 m Flußsäure gefällt. Dabei werden Am und die Seltenen Erden mitgefällt; Pu bleibt in Lösung. Die Fällung wurde in Salpetersäure unter Zugabe von 1 Tr. Borsäure gelöst und zur Fluorentfernung eine Ammoniakfällung durchgeführt. Dieser Niederschlag wurde mit so wenig wie möglich Salpetersäure aufgenommen und die Lösung auf eine Ionenaustauschersäule (19 cm hoch, 0,5 cm ⌀) mit Dowex 50-x 4 (200—400 mesh, H^+-Form) gegeben und mit 5%iger Ammoniumnitratlösung von p_H 2,30 so lange gewaschen, bis die aus der Säule abfließende Lösung ebenfalls ein p_H von 2,30 zeigte. Danach wurden die in der Säule verbliebenen Elemente und Am mit an ÄDTA gesättigter 5%iger Ammoniumnitratlösung von p_H 2,30 ausgewaschen. Weniger als 2 Tage alte Plutoniumproben sind dann zwar noch mit wenig ^{156}Eu verunreinigt, aber nach dem beschriebenen Trennungsgang sonst völlig frei von Seltenen Erden; Am kann in ihnen durch Messung der α-Aktivität bestimmt werden. In älteren Proben kann dann die Bestimmung auch durch Messung der γ-Strahlung erfolgen.

[1] Talanta (London) **6**, 167—172 (1960). Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, N. M. (USA). S. Eckhard

Thallium. Im Hinblick auf den Mangel an geeigneten Indicatoren für die komplexometrische Thalliumbestimmung untersuchen A. I. Busev und V. G. Tipcova[1] systematisch die Reaktionen des dreiwertigen Thalliumions mit den drei Farbstoffen *1-(2-Pyridilazo)-2-napthol* (A), *1-(2-Pyridilazo)-resorcin* (B) und *Xylenolorange* (C) und die entstehenden Verbindungen, berechnen die Gleichgewichtskonstanten, messen die Molarkoeffizienten der Extinktion und bestimmen den günstigsten p_H-Bereich für die Titration. Der dreiwertige Farbkomplex mit B ist stabil und in seiner Farbstärke wenig von Chlor- und Bromionen beeinflußt, besonders bei hohen p_H-Werten. Die bei 520 nm gemessene Extinktion (1 cm Schichtdicke) erfüllt für 1—10 μg Tl/ml das Beersche Gesetz. Die Farbtiefe wächst mit steigendem p_H und durchläuft ein Maximum oberhalb p_H 4, wo man in den Bereich der Hydrolyse von Tl^{3+} kommt. Einen ähnlichen Einfluß hat der p_H-Wert auch auf den Komplex mit A, der aber bei niedrigem p_H wenig stabil ist; Chlor- und Bromionen haben auf diesen sehr starken Einfluß, bei p_H 2 genügt ein 2—3facher molarer Überschuß an Bromionen, um den Komplex mit A vollständig in einen Bromidkomplex zu überführen. Mit C reagiert dreiwertiges Thallium bei p_H 2,50 im Molverhältnis 1:1; dieser Komplex ist außerordentlich beständig, er weist ein Maximum der Lichtabsorption bei 580 nm auf. Prinzipiell sind alle drei Farbstoffe als Indicatoren für die komplexometrische Thalliumtitration geeignet: A von p_H 1,8 (Anfangskonzentration 0,01 m Tl), B von 1,7 und C von 2,0 an. A ist jedoch wegen der größeren Selektivität der Vorzug zu geben. Verff. errechnen schließlich den theoretischen Fehler der komplexometrischen Thalliumtitration für A zu — 0,45%, für B zu + 0,68% und C zu + 1,88%.

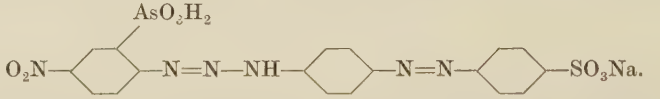
[1] Ž. anal. Chim. **15**, 573—580 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR). S. Eckhard

Zur Bestimmung der wasserlöslichen Kieselsäure titriert man nach einer neuen Methode von T. Takahashi und S. Miyake[1] die zu Molybdatokieselsäure umgesetzte Probe entweder mit Eisen(II)-salzlösung in oxalsaurer Lösung oder mit Zinn(II)-chloridlösung in schwefelsaurer Lösung. Die Verff. finden, daß je Mol

Molybdatokieselsäure 4 Redoxäquivalente verbraucht werden. Der Endpunkt wird photometrisch oder potentiometrisch erkannt. Am besten geeignet ist die Titration mit Zinn(II)-chloridlösung.

[1] Jap. Analyst **9**, 579—584 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo (Japan). KLAUS BRODERSEN

Als neues Farbreagens für Blei beschreiben A. M. LUKIN und G. S. PETROVA[1] 4″-Nitrobenzol-1″,4-diazoamino-1,1′-azobenzol-2″-arsono-4′-sulfonsäure („Sulfarsazen", I). Das Reagens bildet mit Bleisalzen in 0,05 n $Na_2B_4O_7$-Lösung einen 1:1-Komplex mit dem Absorptionsmaximum bei 500 nm. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 1—10 μg Pb erfüllt. Das Reagens ist bereits mit Erfolg zur Bleibestimmung angewendet worden[2]. Es kann auch als Metallindicator bei der komplexometrischen Titration von Blei und Zink (in NH_3- + NH_4Cl-Lösung) dienen.



Die Pb-Reaktion mit I wird nicht gestört durch: Li, K, Na, Rb, Cs, Mg, Ba, Sr, Ca, As, Bi, W, Tl^{III}, Ge, Ga. Es stören: Cu, Zn, Cd, Co, Ni, La, U, Mn^{II}und größere Mengen Fe^{III}, Al, Ti, Be, Sn^{IV}, Te, Y, Sc, Zr, V^{V}, Mo^{VI} und Th. Der Vorteil von I gegenüber Dithizon besteht darin, daß als maskierendes Agens keine Cyanide benötigt werden, sondern auch einfacher zu handhabende Reagentien verwendet werden können (z. B. Thioharnstoff für Kupfer, Cyanoferrat für Zink, Oxalat für kleine Eisenmengen). *Darstellung* von I: 2,62 g 4-Nitroanilin-2-arsensäure werden mit 20 ml Wasser und 10 ml 1 n Natronlauge gemischt. Dann versetzt man mit 0,7 g Natriumnitrat (gelöst in 10 ml Wasser) und gibt die gesamte Lösung in ein Gemisch von 3 ml Salzsäure (D 1,18) und 60 ml Wasser. Man filtriert, gibt zu dem Filtrat 5 g Natriumacetat und versetzt bei 10—12° C mit 3 g Natrium-4-aminoazobenzol-4′-sulfonat (gelöst in 100 ml Äthanol und 200 ml Wasser). Der ausfallende Niederschlag wird filtriert und mit Äthanol gewaschen.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 295—298 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forschungsinst. f. chem. Reakt. Moskau (UdSSR). — [2] ČERNAJA, L. S., u. R. V. ANUFRIEVA: Zavodskaja Laborat. **25**, 1297 (1959). H. WUNDERLICH

Titan. *Als selektives Reagens zur photometrischen Bestimmung von Titan* empfehlen V. A. NAZARENKO und E. A. BIRYUK[1] das 9(2,′4′-Disulfophenyl)-2,3,7-trihydroxy-6-fluoron, „Disulfophenylfluoron" (I), welches mit Titan einen stark gefärbten, wasserlöslichen Komplex bildet, der noch 0,01 μg Ti/ml zu erfassen gestattet. Wegen der starken p_H-Abhängigkeit der Absorptionskurve muß auf eine genaue Einhaltung des p_H-Wertes geachtet werden, wobei das Optimum der Empfindlichkeit bei p_H 6 erreicht wird ($\varepsilon_{570} = 108000$, $\lambda_{max} = 570$ nm). Störungen durch Ge, Sn^{IV}, Sb^{III}, Zr, Al, Fe und Mo werden durch Zusatz von Thioglykolsäure und ÄDTA beseitigt. — *Arbeitsvorschrift.* Zu 2 ml der salzsauren Probelösung gibt man 0,3 ml einer 10%igen Thioglykolsäurelösung, 0,1 ml einer 1%igen Gelatinelösung, 1 ml der Reagenslösung [25 mg I werden unter leichtem Erwärmen in 100 ml Äthanol (96%) gelöst], 1 ml einer 20%igen Pyridinlösung und 0,1 ml 2%ige ÄDTA-Lösung. Nach 10 min wird die Extinktion der orangerot gefärbten Lösung gegen einen Blindansatz der Reagentien bei 570 nm gemessen und hieraus der Gehalt an Ti bestimmt. Das Verfahren wird zur Ti-Bestimmung in reinem Germanium und Silicium empfohlen. Nach dem Lösen in Salzsäure bzw. Flußsäure wird Ge als $GeCl_4$, Si als SiF_4 verflüchtigt. Im Rückstand erfolgt die Ti-Bestimmung wie an-

gegeben. [Anmerkung des Referenten: Das beschriebene Reagens (I) wurde von uns bereits 1956 erstmalig dargestellt[2]. Die Reaktion mit Titan wurde ebenfalls untersucht, ihrer starken p_H-Abhängigkeit wegen jedoch für die Praxis nicht verwendet.]

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 306—310 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. allgem. u. anorg. Chemie, Akad. Wiss. Ukr.SSR, Odessa (UdSSR). — [2] Dissertation H. Wunderlich, Münster, 1956. H. Wunderlich

Die photometrische Bestimmung von Titan mit Tiron (1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonat) wird von P. N. R. Nichols[1] untersucht und in einigen Punkten gegenüber den Angaben von J. H. Yoe und A. R. Armstrong[2] verbessert. Die Versuche zeigen, daß die Farbintensität zwischen p_H 2,3 und 4 bis zu 24 Std konstant bleibt. Die Messung der Extinktion erfolgt in einer 4 cm-Zelle bei 405 nm und bei p_H 3 $\pm$ 0,2, ein Bereich, der in einfacher Weise gegen p_H-Papier eingestellt werden kann. Das Beersche Gesetz gilt bis zu 80 μg Ti/100 ml. Bis zu 5 mg Fe^{III} werden entweder in der Kälte mit 20 mg Ascorbinsäure oder unter Erwärmen mit einer Lösung von 5 mg Hydroxylammoniumchlorid reduziert statt mit Natriumdithionit, welches leicht zu Schwefelabscheidungen führt.

[1] Analyst **85**, 452—453 (1960). Material Res. Lab., The Mullard Radio Valve Co. Ltd., Mitcham Junction, Surrey (England). — [2] Analyt. Chemistry **19**, 100 (1947). G. Denk

Die Möglichkeiten der Trennung des Titans von Mangan mit Hilfe der Ionenaustauschschromatographie hat I. K. Crtovič[1] untersucht. Zur Anwendung kamen der Anionenaustauscher AN-2 F in der Cl-Form sowie die Kationenaustauscher KU-1, KU-2 und SBS in der H-Form, alle in der Korngröße 0,5—1,0 mm. Die Lösungen der Titan- und Mangansalze waren 0,1—10 n salzsauer. Die Versuche zeigen, daß Titan an dem Anionit aus 8 n oder stärker salzsaurer Lösung, offenbar in Form von Anionenkomplexen, gebunden wird, während Mangan die Säule passiert. An den Kationiten werden aus stark sauren Lösungen weder Titan noch Mangan sorbiert, aus 0,1—1,0 n Salzsäure wird Titan besser sorbiert als Mangan. Die größten Unterschiede ergeben sich an dem Kationit KU-1, einem Sulfonsäureharz mit mehreren funktionellen Gruppen. In 0,5 n salzsaurer Lösung können an diesem Austauscher Titan und Mangan voneinander in den Mengenverhältnissen 1000:1 bis 1:1000 quantitativ getrennt werden. - *Ausführung.* Die Säule von 10 cm Höhe und 1 cm ⌀ wird mit dem Kationit KU-1 in der H-Form gefüllt und mit 0,5 n Salzsäure gewaschen. Man bringt dann die 0,5 n salzsauren Lösungen der Metallsalze auf und läßt 0,5 n Salzsäure mit der Geschwindigkeit von 30 Tr./min bis zur vollständigen Entfernung des Mangans durch die Säule fließen. Titan wird anschließend mit 4 n Salzsäure eluiert. Die Bestimmungen von Mn und Ti in den Eluaten erfolgen nach bekannten Methoden colorimetrisch. Bei Anwendung von 0,005—5,0 mg der Metalle betragen die Analysenfehler bis zu etwa 4% (rel.).

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 503—504 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kubaner Inst. f. Landwirtschaft, Krasnodar (UdSSR). O. Gautsch

Über die radiochemische Trennung von ^{95}Zr und ^{95}Nb durch Extraktion mit Tri-n-butylphosphinoxid (TBPO) berichten H. Umezawa und R. Hara[1]. Bei Extraktion mit 0,005 m TBPO in CCl_4 aus 2 n salpetersaurer Lösung werden optimale Trennungen erhalten. Der K_d-Wert für ^{95}Zr liegt unter diesen Bedingungen bei 10^2, der für ^{95}Nb bei 10^{-1}. Aufnahme der β-Absorptionskurven und Bestimmung der Halbwertszeit beweisen die radiochemische Reinheit der beiden getrennten Nuklide. *Arbeitsweise.* Man schüttelt die 2 n salpetersaure ^{95}Zr- und ^{95}Nb- haltige Probelösung

mit dem gleichen Volumen an 0,005 m TBPO-Lösung in CCl_4 und trennt die Phasen. Die organische Phase (die ^{95}Zr enthält) wäscht man mit einem gleichen Volumen 2 n Salpetersäure (äquilibriert mit 0,005 m TBPO) und verdünnt mit einem ebenfalls gleichen Volumen CCl_4. Dann wird das ^{95}Zr mit konz. Salpetersäure rückextrahiert (die Wiederholung der Rückextraktion ergab 95% wiedergewonnenes ^{95}Zr) und dieser Extrakt mit CCl_4 (zur Entfernung von TBPO) gewaschen. Die ^{95}Nb-haltige wäßrige Phase wird mit 0,005 m TBPO-Lösung (äquilibriert mit 2 n Salpetersäure) und dann mit CCl_4 gewaschen. Das Trennungsschema ist im Original angegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 267—270 (1960). Div. Chemistry, Japan Atomic Energy Res. Inst., Tokai, Ibaraki-ken (Japan). K. H. Neeb

In einer kritischen Studie über die gravimetrische Bestimmung von Ammonium als Tetraphenyloborat stellen F. E. Crane jr. und E. A. Smith[1] fest, daß die optimalen Bedingungen für die Fällung von 0,5—0,6 m val NH_4 einen p_H-Wert von 1,0 -3,0 und einen 25 bis 50%igen molaren Überschuß des Fällungsmittels erfordern. Der Einfluß der Fällungsbedingungen ist für Ammonium weitaus stärker als für die Fällung von Kalium. Als günstig erweisen sich die Anwesenheit einer mäßigen Menge von Neutralsalzen und eine Temperatur von 20—25° C. Das Gesamtvolumen soll 60 ml betragen, die Absitzzeit 1 Std. Als Waschflüssigkeit wird 1%ige Ameisensäure und mit Ammoniumtetraphenyloborat gesätt. Wasser verwendet. Der Niederschlag wird bei 100° C zur Gewichtskonstanz getrocknet.

[1] Chemist-Analyst **49**, 38—40 (1960). Douglass College and Rutgers Graduate School, State Univ. New Brunswick, N. J. (USA). L. J. Ottendorfer

Hydraziniumsulfat kann nach den Angaben von C. Drotschmann und R. Wyatt[1] in schwefelsaurem Medium bei 50—90° C direkt mit Kaliumpermanganat reproduzierbar titriert werden, wobei 3 Mole Hydrazin 1 Mol Permanganat verbrauchen. Der Farbumschlag von Rosa nach Violett erfolgt auf 1 Tr. 0,02 m $KMnO_4$-Lösung genau, ist aber für Ungeübte schwer zu erkennen. Deshalb wird eine potentiometrische Indikation (Platin-Kalomelelektroden) empfohlen. Hydroxylammoniumsulfat läßt sich nach dieser Methode nicht reproduzierbar bestimmen. Braunstein oxydiert Hydrazin sowohl in saurem als auch in ammoniakalischem Medium, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch die spezifischen Eigenschaften der jeweiligen MnO_2-Probe bestimmt wird (exotherme Umsetzung). Diese läßt sich durch die Aufstellung eines Temperatur-Zeit-Diagramms ermitteln (3 Kurvenbeispiele). Über die Natur der entstehenden Reaktionsprodukte sind weitere Untersuchungen im Gange.

[1] Chem. Weekbl. **56**, 265—266 (1960) [Holländisch]. Techn. Hochsch. Eindhoven (Niederlande). E. Bankmann

Die gaschromatographische Stickstoffdioxidbestimmung von S. A. Greene und H. Pust[1] mit dem *Linde-Molekularsieb 5A* versagt bei Anwesenheit von Sauerstoff, berichten D. H. Smith, F. S. Nakayama und F. E. Clark[2]. Da das Sieb angefeuchtet wird[1], um das NO_2 zurückzuhalten, sind diese Störungen mit der Sauerstoffbindung durch das bei der Zersetzung der salpetrigen Säure entstehende Stickstoffmonoxid zu erklären. Die Verff.[2] schlagen deshalb vor, die Probe zunächst in einem Aceton-Trockeneisbad zu kondensieren, anschließend die Luft mit Helium zu vertreiben und erst dann das bei — 10° C schmelzende Stickstoffdioxid auf das angefeuchtete Linde-Molekularsieb in der gaschromatographischen Apparatur[1] zu lassen. Die Verff. weisen weiter darauf hin, daß sich nach dieser modifizierten Methode auch Gemische mit anderen Stickoxiden gaschromatographisch analysieren lassen und geben Beispiele an. Wenn die Anwesenheit von N_2O_3 angenommen

werden muß, empfiehlt es sich, einen großen Überschuß von Sauerstoff zur Umsetzung mit dem Gas zu verwenden, um vor der Bestimmung den gesamten Stickstoff in Stickstoffdioxid umzuwandeln.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1039 (1958); vgl. diese Z. **166**, 146 (1959). — [2] Proc. Soil Sci. Soc. America **24**, 145–146 (1960). Pineapple Res. Inst. Honolulu, Hawaii und ARS, USDA Fort Collins Colo. (USA). KLAUS BRODERSEN

Das Extraktionsverhalten von Arsen(III)-halogeniden im System Wasser-Benzol untersucht K. TANAKA[1]. Erst aus 10—12 m Salzsäure wird Arsen(III)-chlorid mit Benzol zu etwa 95% extrahiert, mit Bromwasserstoffsäure wird dieselbe Verteilung bereits bei 7 n Säure erreicht. Arsen(III)-jodid läßt sich von den Halogeniden am besten mit Benzol extrahieren. Aus reiner Jodwasserstoffsäure durchläuft der Verteilungskoeffizient bei 3,2 n Säure ein Maximum; hier erreicht die Extraktion 98,5%. Noch bessere Verteilungskoeffizienten erhält man aus salzsauren, bromwasserstoffsauren oder schwefelsauren Lösungen in Gegenwart von Jodiden. In weiten Konzentrationsbereichen von Säuren und Jodiden können leicht Verteilungskoeffizienten von 300—500 (= 99,6—99,8% Extraktion) erreicht werden. Auch der bekannte Aussalzeffekt von Metallhalogeniden ist in die Untersuchung einbezogen. Die Arbeit enthält in 7 Abbildungen und 2 Tabellen die gefundenen Ergebnisse.

[1] Jap. Analyst **9**, 574—579 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ind. Res. Inst. Kanagawa Prefecture (Japan). H. SPECKER

Wismut läßt sich nach Untersuchungen von H. STÄHLE[1] mit dem *Dinatriumsalz von 1,3-Bis-[8'-Mercaptotheophyllinyl-(7')]-propan* weitgehend spezifisch nachweisen. Es bildet sich eine rotgefärbte Verbindung, die mit Chloroform leicht extrahierbar ist. Zweckmäßig verwendet man eine frische, wäßrige 2%ige Reagenslösung. Die Wismutverbindung (2:3-Komplex) läßt sich optimal aus 0,5–2 n Salzsäure ausschütteln. Die Erfassungsgrenze beträgt 50 μg Bi (Grenzkonzentration 1:20000). Die quantitative photometrische Wismutbestimmung über die Rotfärbung wurde nicht versucht. Es stören Hg^{II}, größere Mengen Cu, Jodid, Nitrit, Chromat bzw. Dichromat, Bromat, Jodat sowie größere Mengen Sulfid und Permanganat.

[1] Dtsch. Apoth.-Ztg. **100**, 777—778 (1960). Pharmaz. Inst., Univ. Freiburg i. Br. E. BANKMANN

Vanadium. C. M. STANDER[1] schlägt zur *flammenphotometrischen Vanadiumbestimmung* die Benutzung der Banden bei 529 und 550 nm vor, da wegen der hohen Dissoziationsenergie des Vanadiumoxids Vanadiumatomlinien nur sehr schwach in einer Acetylen-Sauerstoffflamme angeregt werden. Darüber hinaus müssen viele störende Metallionen vor der Analyse abgetrennt werden. Eine Reihe dieser Störelemente können ausgeschaltet werden, wenn das nachzuweisende Vanadium mit Äthylacetat und Kupferron aus einer verd. salz- oder schwefelsauren Lösung extrahiert wird. Dazu wird die Lösung 30 sec mit 0,1 g Kupferron im Schütteltrichter geschüttelt und danach mit 15 ml Äthylacetat extrahiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase erneut mit Kupferron und Äthylacetat extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden flammenphotometrisch mit einem Beckman DU-Photometer mit 0,03 mm Spaltbreite untersucht. Der optimale Acetylen- und Sauerstoffdruck hängt vom Brenner ab und wird vorher mit einer Testlösung aufgesucht. In einer Tabelle gibt der Verf. an, welche Störelemente sich noch in der Äthylacetatphase befinden können und von welchen Gehalten ab sie die Vanadiumanalyse stören. Von diesen schlägt er vor, Kupfer, Eisen, Zinn und Molybdän vor der Extraktion durch Elektrolyse mit Quecksilberkathode und Kupfer,

Eisen, Niob, Titan und Zirkonium durch vorherigen Aufschluß mit Natriumperoxid und anschließendes Auswaschen mit Wasser abzutrennen. Eisen(III) und Molybdän-(VI) können von Vanadium(IV) durch Extraktion mit Diäthyläther abgetrennt werden. An *Stahl, Ferrochrom* und *Magnetit-Ilmenit* hat der Verf. seine Vanadiumbestimmung mit Erfolg erprobt. Für diese Beispiele ist die chemische Probenvorbereitung einschließlich Vorabtrennung im einzelnen angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1296—1299 (1960). African Metals Corp., Meyerton, Transvaal (Südafrikanische Union). F. Rosendahl

Die Abtrennung des Niobs oder Tantals von anderen Ionen und ihre gravimetrische Bestimmung kann nach A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee[1] mit Cinnamylhydroxamsäure (I) und N-Cinnamyl-N-phenylhydroxylamin (II) erfolgen. Der mit I entstehende gelbe Niobkomplex von der Formel $NbO(C_9H_8NO_2)_3$ ist bis 225° C thermisch stabil und kann als Wägekörper dienen. Die anderen Fällungen müssen in die Pentoxide übergeführt werden. — *Fällung mit I.* In 150 ml der oxalat- oder tartrathaltigen Probelösung stellt man einen p_H-Wert ein, der zwischen dem von 5%iger Schwefelsäure und 6,5 liegt, erhitzt nahe zum Sieden und fällt unter Rühren mit einer 1%igen wäßrigen Lösung von I (25 ml/10 mg Pentoxid). Man läßt 30—60 min auf dem siedenden Wasserbad stehen, filtriert nach dem Abkühlen den Niederschlag durch Glasfiltertiegel Nr. 4, wäscht gründlich mit Wasser von 40° C und trocknet bei 110° C zur Gewichtskonstanz (Faktor für Nb_2O_5 0,2231). Nach der Fällung von Tantal gibt man etwas Filterbrei hinzu, filtriert, wäscht mit einer warmen Lösung, die 1% Ammoniumnitrat und 0,2% I enthält, verascht und verglüht zu Ta_2O_5. Erfolgt die Fällung aus citrathaltiger Lösung, so muß der p_H-Wert zwischen dem 5%iger Schwefelsäure und 2,8 für Niob bzw. 2,0 für Tantal liegen. — *Fällung mit II.* In 250 ml der oxalat- oder tartrathaltigen Lösung stellt man für Niob einen p_H-Wert zwischen 10%iger Schwefelsäure und 7,5, für Tantal zwischen 2,5 und 10%iger Schwefelsäure ein, erhitzt nahe zum Sieden und fällt mit einer 2,5%igen alkoholischen Lösung von II (7,5 ml/10 mg Pentoxid). Man verfährt weiter wie oben beschrieben und verglüht zu den Pentoxiden. Ist der p_H-Wert kleiner als 2, so führt man die Fällung bei Zimmertemperatur aus. — Bei Verwendung von I können die meisten der üblichen Ionen mit ÄDTA maskiert werden, jedoch muß dann die Fällung von Nb und Ta bei $p_H > 5$ vorgenommen werden. Ähnlich kann bei der Fällung mit II aus 10%iger Schwefelsäure eine Anzahl von Ionen durch ÄDTA komplex gebunden werden; es stören jedoch Ti^{4+}, Zr^{4+}, VO_3^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Fe^{3+}, Sn^{2+} und Sb^{3+}.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 514—519 (1960). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). G. Denk

Niob, Tantal, Titan und Zirkonium lassen sich nach A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee[1] *nebeneinander bestimmen*, wenn man zunächst Niob und Tantal nach der *Pyrogallol-Methode*[2] ausfällt, diese nach der *N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin-Methode*[3] bestimmt, im Filtrat das Pyrogallol mit Perchlorsäure zerstört und Zirkonium und Titan mit *Salicylhydroxamsäure*[4] bzw. *Kupferron*[5] bestimmt. — *Ausführung.* 300 ml Probelösung werden mit konz. Schwefelsäure auf einen Gehalt von 5—10% gebracht. Mit einem Überschuß N-Benzoyl-N-phenylhydroxylaminlösung fällt man die 4 Elemente aus, filtriert ab, wäscht mit warmem Wasser und verglüht im Quarztiegel. Der Rückstand wird mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen und mit 200 ml 5%iger Pyrogallollösung ausgezogen. Die Lösung wird mit verd. Ammoniak gerade neutralisiert, mit 15 ml konz. Salzsäure versetzt, 15 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Niob und Tantal finden sich danach im Bodensatz. Man filtriert, wäscht mit 1%iger

Pyrogallollösung, trocknet und glüht. Der Rückstand wird noch einmal mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen und der gleichen Behandlung wie oben unterzogen. Die Oxyde von Tantal und Niob werden dann schließlich nach[3] getrennt. Alle Filtrate und Waschwasser, die Titan und Zirkonium enthalten, werden zur Trockene gebracht, mit rauchender Salpetersäure sowie mit Perchlorsäure-Schwefelsäure abgeraucht und auf einen Säuregehalt von 5% verdünnt. Man gibt 20%ige Wasserstoffperoxydlösung zu, bis alles Zirkonium ausgefällt ist, und bestimmt es nach[4]. Im Filtrat wird das Wasserstoffperoxyd verkocht und das Titan mit Kupferron[5] bestimmt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 246–247 (1960). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). [2] Alimarin, I. P., u. B. I. Frid: Zavodskaja Laborat. **7**, 1109 (1938). — [3] Majumdar, A. K., u. A. K. Mukherjee: Anal. chim. Acta **19**, 23 (1958); **21**, 245 (1959); vgl. diese Z. **166**, 150 (1959); **175**, 448 (1960). — [4] Majumdar, A. K., u. A. K. Mukherjee: Anal. chim. Acta **22**, 25 (1960); vgl. diese Z. **178**, 218 (1960/61). [5] Majumdar, A. K., u. J. B. Ray Chowdhury: Anal. chim. Acta **15**, 105 (1956); vgl. diese Z. **156**, 142 (1957). Klaus Brodersen

Der Reaktionsmechanismus der quantitativen Schwefeldioxidbestimmung in der Luft mit p-Rosanilin und Formaldehyd wird nach *spektralphotometrischen* Untersuchungen von R. V. Naumann, P. W. West, F. Tron und G. C. Gaeke jr.[1], die nach der Methode von P. W. West und G. C. Gaeke[2] gearbeitet haben, geklärt. Sie stellen an Hand der Spektren im UV und im sichtbaren Bereich fest, daß weder eine Schiffsche Base[3] noch ein Aminosulfinsäure-Aldehyd-Additionsprodukt[4], sondern eine Sulfonsäure[4] des Typs $R\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}SO_3H$ gebildet wird.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1307–1311 (1960). Louis. St. Univ. und Kem. Techn. Lab., Baton Rouge, La. (USA). [2] Analyt. Chemistry **28**, 1816 (1956); vgl. diese Z. **157**, 459 (1957). — [3] Shoesmith, J. B., C. E. Sosson u. A. C. Hetherington: J. chem. Soc. (London) **1927**, 2221. [4] Wieland, H., u. C. Schearing: Ber. **54**, 2527 (1921). — [5] Rumpf, P.: Ann. chim. **3**, 327 (1935); vgl. diese Z. **109**, 139 (1937). Klaus Brodersen

Für die Bestimmung von Sulfit (schwefliger Säure) und Chlorat nebeneinander in Lösungen, wie sie z. B. bei der Reduktion von ClO_2 mit SO_2 erhalten werden, geben I. E. Flis und T. A. Tumanova[1] das folgende *Verfahren* an: 5 oder 10 ml der Lösung werden zur Sulfitbestimmung mit einem Überschuß an titrierter Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Nach 10 min wird das unverbrauchte H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung mit Permanganatlösung zurücktitriert. Danach wird die Lösung zur Chloratbestimmung mit einem Überschuß an Eisen(II)-sulfat versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen titriert man den Überschuß an Eisen(II) wieder mit Permanganat.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 943–945 (1960) [Russisch]. Technol. Inst. Leningrad. O. Gautsch

Die UV-Spektren von neun Sulfaten, drei Chromaten und zwei Nitraten nach der Kaliumbromidtechnik messen W. H. Waggoner und M. E. Chambers[1] im Hinblick auf eine qualitative Analyse anorganischer Anionen in Festkörpern. Die untersuchten 9 Sulfate — $MnSO_4$, UO_2SO_4, K_2SO_4, $CdSO_4$, $MgSO_4$, $VOSO_4$, $NiSO_4$ und $CoSO_4$ — zeigen alle in Kaliumbromid zwei mehr oder weniger ausgeprägte Maxima bei 260 und 300 nm, die die Verff. dem Sulfation zuordnen. (Anmerkung: Der Referent stimmt dieser Ansicht nicht zu.) Kobalt- und Nickelnitrat ergeben in Übereinstimmung mit der Literatur ein Maximum bei 280–295 nm. Barium-, Kalium- und Natriumchromat weisen die bekannten Maxima bei 275 und 375 nm

auf. Aus einem Gemisch von Chromat, Sulfat und Nitrat sind Chromate mit Sicherheit, nach Ansicht der Verff. auch Sulfate und Nitrate, aus den Absorptionsspektren qualitativ nachzuweisen.

[1] Talanta (London) **5**, 121—126 (1960). Dep. Chem., Univ. of Georgia, Athens, Ga. (USA). H. Specker

Die Reduktion von Selen(IV) mit L-Ascorbinsäure hat A. C. Batalin[1] untersucht. Die Reaktion, bei der Selen durch L-Ascorbinsäure aus einer Selenitlösung gefällt wird, ist sehr empfindlich und kann zum Nachweis von Selen in Anwesenheit von Tellur oder zur Bestimmung der Ascorbinsäure dienen. In mineralsaurer Lösung verläuft die Reaktion beim Erwärmen sehr schnell. Es können noch 0,01 mg Se/ml bzw. 0,008 mg L-Ascorbinsäure/ml nachgewiesen werden. Folgende Substanzen stören die Reaktion nicht: Zn, Cd, Pb, Bi, Mn, Cr, Al, Hg^{2+}, Ni, Co, Alkalien, Erdalkalien, verd. Lösungen von Cu, Ag, Hg^{+}, Fe^{3+}, Oxydanten, wenn Ascorbinsäure im Überschuß angewandt wird. Tellur(IV) kann in Konzentrationen 1 mg/ml zugegen sein. Es stören: J^{-}, CNS^{-}, S^{2-}, SO_3^{2-}, Fe^{2+}, Zinnchlorid, Thioharnstoff und andere. — Zur gewichtsanalytischen Selenbestimmung säuert man die zu untersuchende Lösung (etwa 0,3—0,5 g Se enthaltend) mit 2 ml 2 m Schwefelsäure je 1 ml Lösung an, erhitzt nach Zugabe der Ascorbinsäure auf 80—90° C und dann zum Sieden. Dabei geht das zunächst orangerote Selen in die schwarzbraune Modifikation über, die sich aus der Lösung leicht absetzt. Nach dem Filtrieren wird getrocknet und gewogen. Die Resultate sind auf 0,1—0,2% genau. Tellur stört nicht. Unter den gleichen Bedingungen kann *L-Ascorbinsäure* mit Selen(IV) bestimmt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 507—508 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Landwirtsch. Inst. Orenburg (UdSSR). O. Gautsch

Amperometrische Titration von Tellurit mit Kaliumpermanganat. I. M. Issa, R. M. Issa und M. G. Allam[1] konnten zeigen, daß sich die Telluritbestimmung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung besser und schneller amperometrisch als potentiometrisch[2] durchführen läßt. — *Vorschrift.* 5 ml etwa 10^{-3} m Telluritlösung, 0,05—0,1 n an Natronlauge, wird mit Stickstoff von Sauerstoff befreit (20 min) und unter Stickstoff an der Tropfelektrode ($t = 3{,}33$ sec, $m = 1{,}992$ mg/sec, 40 cm-Hg-Säule, bei offenem Stromkreis) bei —0,8 oder —1,0 V mit etwa $2 \cdot 10^{-3}$ m Kaliumpermanganatlösung titriert. Nach jeder Permanganatzugabe wird dabei 2 min mit Stickstoff gerührt und von Sauerstoff befreit, bevor der Diffusionsstrom abgelesen wird. Der Diffusionsstrom bleibt bis zum Äquivalenzpunkt annähernd konstant, um dann stark anzusteigen. Wird bei —1,4 oder —1,7 V titriert, so erfolgt bis zum Äquivalenzpunkt ein Stromabfall, da dann auch Tellurit reduziert wird. Amperometrisch und potentiometrisch werden gleichwertige Ergebnisse erhalten, doch verlangen letztere wegen der langsamen Einstellung der Gleichgewichtspotentiale einen längeren Zeitaufwand.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 196—198 (1960). Univ. a. Nat. Res. Centre, Cairo (Ägypten). — [2] Issa, I. M., R. M. Issa u. A. A. Abdel Azim: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 512 (1954); vgl. diese Z. **147**, 133 (1955). K. Cruse

Eine papierchromatographische Trennung des Poloniums von Se, Te, RaD (Pb) und RaE (Bi) ist nach M. C. Levi und J. Danon[1] möglich, wenn man als Entwickler ein Gemisch aus Butanol und Propanol (1:1) verwendet, das mit einer salpetersauren $LiNO_3$-Lösung (7 m $LiNO_3$ + 2 m Salpetersäure) geschüttelt wurde (Filterpapier Whatman Nr. 1; Entwicklungszeit: 18 Std, Zimmertemperatur). Polonium neigt nämlich stärker zur Bildung von Nitratkomplexen als seine Mutter-

substanzen (RaD und RaE) und seine Homologen (Se und Te), wodurch chromatographische Trennungen möglich werden. Die *R_f-Werte* (auf die zweite Front des Lösungsmittels bezogen) betragen: RaD 0,27, Te 0,47, RaE 0,62, Se 0,72, Po 0,97. Die Se- und Te-Flecken (Besprühen des Selenits und Tellurits mit $SnCl_2$-Lösung) wurden optisch ausgemessen. RaD wurde durch Messung der γ-Strahlen (47 keV) mit einem Scintillationsspektrometer, RaE mit einem Geiger-Müller-Zähler und Po mit einem Thin Window Mica Counter quantitativ erfaßt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 584—585 (1960). Brazilian Centre Physics Res., Rio de Janeiro (Brasilien). R. Hönigschmid-Grossich

Zur Bestimmung von Molybdän gibt J. B. Headridge[1] eine Methode an, die der von E. Lassner und R. Scharf[2] angegebenen Vorschrift ähnelt. Mo^{VI} wird in salzsaurer Lösung in Gegenwart von überschüssigem ÄDTA mit Hydrazinsulfat zu Mo^{V} reduziert und der Überschuß mit $ZnCl_2$-Lösung bei p_H 4,2 mit Alizarinkomplexon[3] als Indicator zurücktitriert. Bei Verwendung eines Photometers und Titration mit 0,01 m Lösungen können 1—11 mg Mo mit einem maximalen Fehler von $\pm$ 0,05 mg bestimmt werden. Für die photometrische Titration verwendet der Autor einen E. E. L.-Titrator (Evans Electroselenium Ltd.). — *Durchführung.* Die ungefähr neutrale Lösung, die 1—11 mg Mo^{VI} enthält, wird in einem 50 ml-Becherglas auf ein Volumen von 10 ml gebracht. Man setzt je 1 ml konz. Salzsäure und gesätt. Hydrazinsulfatlösung zu, erhitzt 5 min lang auf 95° C, kühlt, versetzt mit 10 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung und bringt die Lösung in den 50 ml-Behälter des E. E. L.-Titrators. Bei laufendem Rührer werden 5 ml Pufferlösung (45,9 g Natriumacetat-trihydrat/100 ml) und 5 Tr. Indicatorlösung (siehe unten) zugesetzt. Bei Verwendung des Filters Ilford 604 und der Skala „Relative optische Dichte" wird der Galvanometerausschlag auf „8" gestellt und mit 0,01 m $ZnCl_2$-Lösung aus einer 10 ml-Mikrobürette titriert. Sobald der durch die Verdünnung bedingte Abfall des Galvanometerausschlages aufhört, liest man nach je 0,2 ml Titerzugabe ab, bis der Ausschlag steigt. Unter Ablesung in kürzeren Intervallen werden weitere 2 ml Titrierlösung zugesetzt. Zur Ermittlung des Endpunktes wird ein Diagramm gezeichnet. Das Verfahren wird ebenso mit einer Blindlösung ohne Molybdän durchgeführt (hier kann das Erhitzen nach dem Hydrazinsulfatzusatz unterbleiben). Die Differenz zwischen dem so erhaltenen Wert und dem der Probe entspricht der Menge $ZnCl_2$-Lösung, die dem vorhandenen Molybdän äquivalent ist. 0,5 ml 0,01 m $ZnCl_2$-Lösung entsprechen 0,9595 mg Molybdän. Die beschriebene Methode eignet sich nur für reine Molybdatlösungen, die lediglich Alkali- oder Erdalkalisalze enthalten. — *Indicatorlösung.* 100 mg Alizarinkomplexon werden mit 2 Tr. konz. Ammoniak und 7—8 Tr. 20%iger Ammoniumacetatlösung versetzt und auf 20 ml verdünnt.

[1] Analyst **85**, 379—381 (1960). Dept. Chemistry, Univ. Sheffield (England). — [2] Diese Z. **167**, 114 (1959). — [3] Belcher, R., M. A. Leonard u. T. S. West: J. chem. Soc. (London) **1958**, 2390; vgl. diese Z. **165**, 446 (1959).

L. J. Ottendorfer

Wolfram läßt sich aus 4 bis 6 n salzsaurer Lösung, die 0,5 m an *Rhodanid* ist, als $H_2[WO(SCN)_6]$ bzw. $H_2[WO_2(SCN)_4]$ mit organischen Lösungsmitteln (Amylalkohol oder in Mischung mit Chloroform) *extrahieren*, berichtet V. Pfeifer[1]. Nur Fluoridionen stören. Molybdän wird mitextrahiert und muß vorher entfernt werden. Eisen(III) muß mit Ascorbinsäure zu Eisen(II) reduziert vorliegen. Anschließend wird das Wolfram *spektralphotometrisch* bestimmt. — *Ausführung.* 1 g Probe werden in 4—6 n Salzsäure gelöst und nach Zusatz von 0,1 ml Phosphorsäure bis fast zur Trockne eingedampft. Man nimmt in 50 ml konz. Salzsäure auf und verdünnt auf 100 ml. (Bei sehr geringen W-Mengen wird nur mit 20 ml konz. Salzsäure

aufgenommen. Bei größeren Mengen verarbeitet man nur einen aliquoten Teil mit < 1 mg W.) Man schüttelt große Eisenmengen mit Isopropyläther 1 min lang aus, reduziert durch Zusatz von 5 ml 20%iger Ascorbinsäurelösung den Rest des Eisens(III) zu Eisen(II), fügt 5 ml 5 n Kaliumrhodanidlösung zu, füllt mit 6 n Salzsäure auf 50 ml auf, extrahiert mit 10 ml einer 1:1-Mischung aus Amylalkohol und Chloroform, anschließend nochmals mit 20 ml Amylalkohol allein, wäscht die vereinigten Extrakte mit einigen Millilitern 4 n Salzsäure, gibt 20 ml Petroläther zu und rückextrahiert 4mal mit je 15 ml verd. Ammoniaklösung (1:9). Zur Rhodanidzerstörung behandelt man den zur Trockne eingedampften Rückstand mit Schwefelsäure-Perchlorsäuregemisch, raucht ab, nimmt in schwacher Säure auf, setzt festes Kaliumäthylxanthogenat zu, schüttelt das *Molybdän* mit 5 ml-Portionen Chloroform aus, bis dieses farblos bleibt, und zerstört den Überschuß der organischen Substanz durch Abrauchen mit Schwefelsäure auf 1—2 ml Volumen. (Diese Entfernung des Molybdäns ist nur notwendig, wenn Mo:W > 20 ist.) Dann setzt man 5 ml Hydrochinonlösung (10 g mit konz. Schwefelsäure auf 100 ml auffüllen) zu, füllt mit konz. Schwefelsäure auf 10 ml auf und photometriert bei 470 nm.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 518—533. Univ. Wien (Österreich).

KLAUS BRODERSEN

Mit der polarographischen Bestimmung von Wolfram befassen sich G. S. DESHMUKH und J. P. SRIVASTAVA[1]. Es werden die Halbwellenpotentiale von Natriumwolframat in 0,2 m Natriumoxalatlösung als Grundelektrolyt bestimmt. Als Supressor enthält die Lösung 0,005% Gelatine. Die ersten sehr kleinen Stufen treten bei p_H 2 auf und werden mit fallendem p_H-Wert größer und gut ausgeprägt. Das Halbwellenpotential bei $p_H < 2$ liegt um −0,61 V im Bereich von 0,05—0,5 m Oxalatlösung. Der Diffusionsstrom ist der Konzentration im Intervall von 1,19 bis 16,67 µmol Wolfram direkt proportional. Molybdän läßt sich unter gleichen Bedingungen wie Wolfram und auch in Anwesenheit von Wolfram bestimmen. Das Verfahren eignet sich auch zur Wolframbestimmung im Stahl. Das vorhandene Eisen und die Legierungsbestandteile Cr, Mn, Ni, Cu stören nicht, V muß abwesend sein.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 601—604 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Banaras Hindu-Univ., Varanasi (Indien).

O. GAUTSCH

Die Bestimmung von Wolfram und Molybdän ohne vorausgehende Trennung beschreiben E. LASSNER und R. SCHARF[1]. Die Summe Molybdat + Wolframat wird dabei durch eine *Fällungstitration mit Bleinitrat und PAR[4-(2-Pyridylazo)-resorcin]* erhalten. In einem anderen aliquoten Teil wird das Molybdän nach Reduktion mit Hydrazin durch Rücktitration eines ÄDTA-Überschusses mit *Kupfersulfat gegen PAN[1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol]* bestimmt. Der Wolframgehalt ergibt sich aus der Differenz. Die Ermittlung geringer Molybdänkonzentrationen erfolgt photometrisch mit ÄDTA in natriumacetathaltiger Lösung nach der Reduktion mit Hydrazin bei 450 nm[2]. Ag und Hg^{II} stören durch Fällungen, CrO_4^{2-} VO_3^- und U^{VI} durch Bildung ebenfalls tiefgefärbter ÄDTA-Komplexe. Folgende Kationen stören bis zu den angegebenen Konzentrationen (mg/250 ml) nicht: Alkalimetalle, 1000; Ca, Mg, 500; Zn, 400; Mn^{II}, Cd, 250; Al, 100; Ti, 50. Ferner sind maximal zulässig (mg/250 ml): Pb, 500; Sn^{II}, 300; Bi, 200; Th^{IV}, 100; Cu, 30; Ni, 15; Fe^{II}, 10; Co, 5. Die mitgeteilten Ergebnisse an Legierungen und synthetischen Gemischen (Molverhältnis Mo:W = 20:1 bis 1:20) sind gut. Der Fehler liegt unter 1% (außer beim Molverhältnis 1:20). Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit gravimetrischen Werten (Bestimmung als Molybdänsulfid und Quecksilberwolframat).

[1] Chemist-Analyst **49**, 68—69 (1960). Metallwerk Plansee AG, Reutte (Österreich). — [2] LASSNER, E., u. R. SCHARF: diese Z. **168**, 30 (1959).

E. BANKMANN

Fluor. *Für die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Fluor* (0,05—1,0 μg) verwendet M. C. Harrigan[1] die Reaktion von Fluoridion mit Aluminiumoxinat. Streifen aus Filtrierpapier werden unmittelbar vor der Analyse mit einer Lösung von Aluminiumoxinat in Chloroform (0,5 mg/ml) getränkt und auf einer Glasplatte getrocknet. Die Papierstreifen werden dann in Polyäthylenflaschen in die zu untersuchende Lösung getaucht. Nach 30 min wird im UV-Licht bestimmt, wie weit das Aluminiumoxinat entfärbt ist. Aus der Länge dieser Schicht kann mit Hilfe einer Eichkurve auf den Fluorgehalt geschlossen werden. — Die Veraschung der Probe erfolgt nach der Vorschrift in Official Methods of Analysis (8. Edit. 1955). Der Rückstand wird mit Schwefelsäure aufgenommen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 592 (1960). Food and Drug Administr., Dep. Health, Educat. Welfare, Boston, Mass. (USA). G. Denk

Eine neue Bestimmungsmethode für Fluoride gründen W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott und J. E. Rein[1] auf die Erscheinung, daß manche komplexbildenden Anionen die Flüssig-flüssig-Extraktionen von Metallen stören können. Als Beispiel ist die Extraktion von Hafnium mit einer Lösung von Trioctylphosphinoxyd (TOPO) in Hexan bei Gegenwart von Fluorid gewählt worden. Zwischen 2 und 10 μMol Fluorid ist die extrahierbare Menge Hafnium dem Fluorgehalt umgekehrt proportional. Die Bestimmung des Hafniums erfolgt über das zugesetzte radioaktive Isotop ^{181}Hf (Halbwertszeit 46 Tage) durch Messung der γ-Strahlung. Das Fluor wird vorher durch Pyrohydrolyse von den Metallen und durch Ionenaustausch von störenden Anionen, wie Nitrat oder Borat, getrennt. Bei 250 μMol Fluorid betragen die Fehler im Durchschnitt 3,3%. — *Ausführung.* Höchstens 2 ml der Probelösung mit 50—250 μMol Fluorid (bei Gegenwart von Nitrat 100—500 μMol) gibt man in ein Platinschiffchen, welches zur Hälfte mit WO_3 gefüllt ist und leitet bei 900° C 10 min Wasserdampf darüber. Das Destillat fängt man in Natronlauge auf, stellt den p_H-Wert mit Hilfe eines p_H-Meters auf 9 ein und verdünnt im Meßkolben auf 50 ml. Bei Anwesenheit störender Anionen läßt man die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 7—10 ml/min durch den Ionenaustauscher (siehe unten) fließen und eluiert bei gleicher Durchflußgeschwindigkeit mit 0,5 m Ammoniumchloridlösung vom p_H-Wert 9. Man verwirft die ersten 20 ml und sammelt die nächsten 100 ml in einem Meßkolben. 2 ml dieser Lösung bzw. 2 ml der durch Pyrohydrolyse erhaltenen gibt man zu 2 ml der Hafniumsalzlösung (siehe unten) und schüttelt 15 min mit 4 ml einer 0,05 m Lösung von TOPO in Hexan. Nach dem Zentrifugieren mißt man in je 1 ml der beiden Phasen die γ-Strahlenaktivität, berechnet daraus die Hf-Menge in der wäßrigen Phase und entnimmt den Fluorgehalt einer Eichkurve. — Die mit *Amberlite IR-400 (20—50 mesh) gefüllte Säule* von 75 cm Höhe und 1 cm ∅ füllt man erst 3mal mit 6 n Salzsäure, dann 3mal mit 0,1 n Salzsäure und schließlich 3mal mit 0,5 m Ammoniumchloridlösung. Nach Gebrauch läßt man 100 ml 6 n Salzsäure und anschließend 100 ml Eluierlösung hindurchfließen[2]. — Zur *Darstellung der Hafniumlösung* löst man 500 mg Hafniumtetrachlorid und 0,5 mc ^{181}Hf in 5 ml Wasser und raucht mit 5 ml konz. Schwefelsäure ab, bis SO_3-Nebel entweichen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 1 m Schwefelsäure auf 50 ml, schüttelt 3 min mit 50 ml TOPO-Hexanmischung, gibt zur organischen Phase 25 ml 1 m Schwefelsäure und 250 ml Hexan und bringt durch 3 min langes Schütteln das Hafnium wieder in die wäßrige Phase zurück. Durch Verglühen zu HfO_2 bei 1000° C bestimmt man den Hafniumgehalt, durch alkalimetrische Titration den Säuregehalt der Lösung. Dann verdünnt man mit so viel Schwefelsäure, daß die Lösung $5 \cdot 10^{-4}$ m an Hafnium und 4 n an Schwefelsäure ist.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 922—925 (1960). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). — [2] Siehe auch Druckfehlerberichtigung: Analyt. Chemistry **32**, 1257 (1960). G. Denk

Zur Fluorbestimmung bestrahlt O. U. Anders[1] das Probematerial mit *schnellen Neutronen* und mißt die γ-Strahlung des dabei durch n,α-Reaktion entstandenen ^{16}N (Halbwertszeit 7,4 sec). In einem Polyäthylenrohr wird die in einem Polyäthylenbehälter verpackte Probe mit Luftdruck vor das Beryllium-Target eines Van der Graaff-Beschleunigers geschossen und dort in genau definierter Lage festgehalten. Nach einer 30 sec dauernden Bestrahlung mit 2 MeV-Deuteronen wird die Probe wieder mit Luftdruck durch das Rohr vor einen NaJ(Tl)-Scintillationskristall gebracht, an den wahlweise ein Multikanal-Spektrometer oder ein Zählgerät angeschlossen werden kann. Zur Erhöhung der Bestimmungsgenauigkeit werden Bestrahlung und Messung im Abstand von 1 min mehrmals wiederholt. Bestrahlungszeit, Meßzeit und das Ein- und Ausschalten der Druckluft werden durch eine elektronische Uhr und 4 Röhren gesteuert. Wegen der hohen γ-Energie des ^{16}N von 6,1 MeV kann die Fluorbestimmung in Anwesenheit der meisten anderen Elemente durchgeführt werden. Auch Sauerstoff stört nicht, da die Reaktion ^{16}O (n, p) ^{16}N auf Grund ihres hohen Q-Wertes (−9,6 MeV) unter den vorliegenden Bedingungen nicht auftritt. Die Bestimmungsempfindlichkeit beträgt bei einem Deuteronenstrom von 35 μA und einer 10maligen Wiederholung von Bestrahlung und Messung etwa 0,1 mg F.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1368—1369 (1960). Radiochem. Lab., Dow Chemical Co. Midland Mich. (USA). K. H. Neeb

Zur polarographischen Bestimmung von Fluorid hat C. P. Wallis[1] eine Methode angegeben, bei der mit dem Kathodenstrahlpolarographen eine mit dem Fluoridgehalt wachsende Diffusionsstromspitze erzielt wird, was bei Analyse sehr geringer Fluoridmengen mit o-Nitrobenzolarsonsäure erreicht wird. Gearbeitet wird mit einer Grundlösung, die 0,006% Nitrobenzolarsonsäure sowie 8 mg/l Natriumfluorid enthält und 0,00025 m an Thoriumnitrat, 0,3 n an Chloressigsäure, 0,15 n an Natronlauge sowie 0,05 n an Ammoniumchlorid ist. Diese Lösung ist in Polyäthylenflaschen 2 Wochen haltbar. Zur Analyse werden 2 ml der Probe mit Perchlorsäure neutralisiert (1 Tr. 0,002% p-Methylrotlösung als Indicator), dann wird 1 ml Grundlösung zugefügt (Gesamtvolumen < 3,4 ml), mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und polarographiert. Im Polarogramm mit 3 Spitzen wird das Höhenverhältnis des zweiten Teils der dritten Spitze (Doppelspitze) zur ersten Stufe bestimmt. Es ist für 2—10 μg Fluorid dem Gehalt linear proportional. Die Methode ist besonders im Anschluß an die Trennung von Fluorid durch Diffusion nach L. Singer und W. D. Armstrong[2] verwendbar. Wird der Zusatz von Fluorid zur Grundlösung nicht vorgenommen, so sind zuverlässige Analysen nur für Mengen von 10—18 μg Fluorid erzielbar.

[1] Talanta (London) **5**, 61—63 (1960). School of Dental Surgery, Edinburgh (Schottland). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 904 (1954); vgl. diese Z. **144**, 394 (1955).
K. Cruse

Chlorid. Die *Anwesenheit von Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (= Tris)* oder *Monomethyl-bis-(hydroxymethyl)-aminomethan (= Bis)* bedingt nach den Feststellungen von W. Björk und I. Svensson[1] bei der *mercurimetrischen Chloridbestimmung* zu hohe Werte. Eine Untersuchung zeigt, daß Tris oder Bis selbst Quecksilber verbrauchen, und zwar mit steigendem p_H-Wert in zunehmendem Maße. Der Grund für dieses Verhalten ist noch nicht klar. Es wird empfohlen, die Bestimmung bei p_H 2 oder darunter durchzuführen. Für genaue Bestimmungen ist ein Veraschen der Probe unter Zusatz von Natronlauge erforderlich. Die Titration erfolgt dann wie üblich gegen Natriumnitroprussiat.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 88—91 (1960). Inst. Biochem., Univ. Uppsala (Schweden). E. Bankmann

Die spektrophotometrische Bestimmung von Chlordioxid neben Chlor mit Tyrosin gelingt nach M. Lepeintre, J. Dupuy und J. Ouvrard[1] durch Zusatz von Monoäthylamin. Bis zu 30 mg ClO_2/l können neben einem 10fachen Überschuß an Chlor mit einem Fehler von 10% ermittelt werden. — *Ausführung.* Man gibt die Probelösung zu 10 ml der eisgekühlten Lösung A(siehe unten) und verdünnt im Meßkolben mit Wasser (0—4° C) auf 50 ml. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 80 ml Wasser, 6 ml Lösung B und 2 ml Lösung C, verdünnt im Meßkolben auf 100 ml und mißt jede Minute die Extinktion dieser Lösung bei 490 nm. Zwischen der 4. und 10. min wird das Absorptionsmaximum durchlaufen. Mit Lösungen bekannten Gehaltes wird eine Eichkurve aufgenommen. — *Lösungen. A.* Man löst 7,45 g Natriumacetat, 6,2 g Monoäthylamin und 8 ml Essigsäure in 80 ml Wasser, stellt p_H 4,65 ein und verdünnt auf 100 ml. — *B.* 750 mg Tyrosin löst man in 8 ml 1 n Natronlauge und verdünnt auf 125 ml. — *C.* Eine Lösung von 7,45 g Natriumacetat in 80 ml Wasser bringt man mit Essigsäure auf p_H 4,45 und verdünnt auf 100 ml. — Das verwendete Wasser darf im Dunkeln bei p_H 2 nicht mehr als 0,10 mg ClO_2/l absorbieren.

[1] Chim. analytique **42**, 498—500 (1960). Service de Contrôle, Eaux de la Ville, Paris (Frankreich). G. Denk

Um Bromide und Jodide nebeneinander komplexometrisch zu bestimmen, fällt A. de Sousa[1] die Lösung mit Silbernitrat, oxydiert den Niederschlag mit Dichromat-Schwefelsäure zu Jodat und freiem Brom, reduziert das Jodat mit Natriumsulfit wieder zu AgJ, setzt dieses mit $K_2[Ni(CN)_4]$-Lösung um und titriert die freigewordenen Nickelionen komplexometrisch. Eine zweite Fällung von AgBr + AgJ wird direkt mit Tetracyanonickelat umgesetzt und titriert. Bei Verwendung von 0,001 m ÄDTA-Lösung ist das Verfahren auch für die Mikroanalyse geeignet. — *Ausführung.* Man fällt Bromid und Jodid mit 5%iger Silbernitratlösung, filtriert und wäscht erst 2mal mit 0,1%iger $AgNO_3$-Lösung und dann 2 bis 3mal mit 1%iger Salpetersäure. Auf den Niederschlag läßt man bei 95° C eine Lösung von 4 g $K_2Cr_2O_7$ in 60 ml konz. Schwefelsäure $^1/_2$ Std einwirken und spült das entstandene Brom durch einen Luftstrom heraus. Nach dem Verdünnen auf 400 ml filtriert man, wäscht gründlich aus und versetzt das Filtrat unter Umrühren tropfenweise mit einer konz. Lösung von Natriumsulfit, bis ein schwacher SO_2-Geruch bemerkbar wird. Das ausgeschiedene Silberjodid filtriert man wieder, wäscht wie vorher, löst es unter gelindem Erwärmen in einer ammoniakalischen Lösung von Tetracyanonickelat (siehe unten) und titriert die nach der Gleichung $2\,AgJ + [Ni(CN)_4]^{2-} \rightarrow 2\,[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+} + 2\,J^-$ entstandenen Nickelionen mit einer 0,1 m ÄDTA-Lösung gegen Murexid als Indicator. Eine zweite Fällung von AgBr + AgJ löst man ebenfalls mit Tetracyanonickelat und titriert mit ÄDTA-Lösung. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen ergibt sich der Gehalt an Bromid. — Zur *Darstellung der Tetracyanonickelatlösung* titriert man eine ammoniakalische 0,1 m $NiSO_4$-Lösung mit 1 m KCN-Lösung bis zum Umschlag von Murexid von Gelb nach Violett.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 520—522 (1960). Lab. Chim. anal., Fac. Sci., Lissabon (Portugal). G. Denk

Zur polarographischen Bestimmung von Mangan empfehlen H. A. Catherino und L. Meites[1] als Trägerelektrolyt die alkalische Tartratlösung nach E. T. Verdier[2] (2,0 n NaOH- und 0,25 n Natriumtartratlösung). Störende Elemente werden vor der Polarographie durch Elektrolyse mit kontrolliertem Potential beseitigt. Die Methode ist einfach, genau und praktisch auf alle Arten von Analysenproben anwendbar. Die Polarogramme der elektrolysierten Lösungen

von 0,2–0,7 V werden durch Eintauchen einer Tropfelektrode bei konstanter Temperatur (25,00 ± 0,02° C) erhalten. Als Bezugselektrode sowohl für die Elektrolyse als auch für die Polarographie wird die niederohmige Silber-Silberchlorid-Elektrode von L. Meites und S. A. Moros[3] benutzt. Es wird mit einem Potential von −1,50 V (gegen gesätt. Kalomelelektrode) elektrolysiert. Dabei wird einerseits das durch Luftoxydation gebildete Mn^{III} völlig zu Mn^{II} reduziert, andererseits aber noch kein metallisches Mangan (bis −1,65 V) abgeschieden. Es ist vorteilhaft, das Polarogramm unmittelbar nach der Elektrolyse (von höchstens 45 min Dauer) aufzunehmen, um Störungen durch Spuren Eisen aus dem Trägerelektrolyt (durch allmähliche Reaktion des Fe^{II} mit Spuren Sauerstoff) zu vermeiden. Es besteht Proportionalität zwischen dem Diffusionsstrom der anodischen Manganstufe und der Mangankonzentration. Der Mangan(II)-diffusionsstrom spricht sehr empfindlich auf Änderungen der Konzentration des Trägerelektrolyten an. Sie muß deshalb innerhalb höchstens ± 5% konstant sein. Störungen durch As^{III}, Sb^{III}, Sn^{II} und V^{IV} werden durch Oxydation bei der Vorbereitung der Proben (Lösen von etwa 0,5 g Probe in Perchlorsäure-Salpetersäure) eliminiert. Molybdän, Nickel und Wolfram haben keinen Einfluß. Durch die Elektrolyse bei −1,50 V werden entfernt: Wismut, Cadmium, Kupfer, Blei, Tellur und Thallium. Zur Abscheidung von Kobalt und Zink arbeitet man besser bei −1,65 V. Chrom geht dabei in Cr^{III} über, ebenso Eisen in Fe^{II} und Cer in Ce^{III}. Fe^{II} hat ein Halbstufenpotential von −1,00 V. Ist das Verhältnis Eisen zu Mangan sehr groß, ist es erforderlich, den größten Teil des gebildeten Eisens(II) durch erneute Elektrolyse bei −0,80 V wieder zu oxydieren. Nach einer solchen aufeinanderfolgenden Elektrolyse bei −1,50 und −0,80 V bleibt Ce^{III} das einzige Störelement. Die Ausschaltung dieser Störung (Elektrolyse bei −0,44 V und nochmaliges Polarogramm) wird beschrieben; sie gelingt, wenn das Verhältnis Cer zu Mangan nicht extrem groß ist. Man bestimmt den Diffusionsstrom bei −0,36 V (willkürlich gewählt) mittels einer beschriebenen, modifizierten Linearextrapolation und erhält daraus den Mangangehalt. Die mitgeteilten Ergebnisse sind sehr gut.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 57–65 (1960). Dep. Chem., Polytechnic Inst. Brooklyn, N. Y. (USA). — [2] Collect. czechoslov. chem. Commun., **11**, 233 (1939). — [3] Analyt. Chemistry **31**, 23 (1959); vgl. diese Z. **172**, 45 (1960).

E. Bankmann

Eisen. *Eine spezifische Tüpfelprobe für Eisen*, die auf der Bildung eines intensiv violett gefärbten Chelates von Fe^{II} mit *Phenyl-α-pyridylketoxim* beruht, beschreiben K. L. Mallik und B. Sen[1]. Als Reagens dient eine 1%ige Lösung von Phenyl-α-pyridylketoxim in 95%igem Äthanol. Bei einem mehr als 10fachen Überschuß stören Kupfer und Kobalt den Nachweis, ebenfalls stört Cyanid. Am besten wird das Kupfer vor der Bestimmung als Kupfer(I)-jodid oder Kupfer(I)-thiocyanat ausgefällt oder mit Natriumhydrogensulfit zum Metall reduziert. Wenn kein Reduktionsmittel zugesetzt wird, kann das Verfahren auch zum Nachweis von Fe^{II} in Gegenwart von Fe^{III} verwendet werden. Die Nachweisgrenze ist 0,05 μg, die Verdünnungsgrenze $1:10^6$. — *Ausführung.* a) Man fügt zu 1 Tr. der Testlösung einige Kristalle Ascorbinsäure, Hydroxylaminhydrochlorid oder Natriumhydrogensulfit und danach 2 Tr. Reagenslösung und macht die Probe durch 2 Tr. 0,5 m Natriumcarbonatlösung oder 2 Tr. 6 n Ammoniak alkalisch; bei Anwesenheit von Eisen zeigt sich Violettfärbung. Oder b), man gibt zu 1 Tr. der Testlösung auf einem Whatman-Filtrierpapier Nr. 40 1 Tr. 10%ige Ascorbinsäure und 2 Tr. Reagenslösung und hält das Papier über eine Ammoniakflasche.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 225–226 (1960). Coates Chem. Lab. Louisiana State Univ., Baton Rouge, La. (USA). Liselott Johannsen

Eisen(II)-derivate von pyridylsubstituierten s-Triazinen stellen H. Diehl, E. B. Buchanan jr. und G. F. Smith[1] her und prüfen ihre *Brauchbarkeit für eine colorimetrische Bestimmung des Eisens.* Die Farbintensität der Eisenkomplexe wächst mit der Anzahl der Pyridylgruppen. Die Monopyridylderivate haben meist ein Molverhältnis von Ligand: Fe = 3:1, die Di- und Tripyridylsubstitutionsprodukte von 2:1. Die dritte Pyridylgruppe ist nicht mehr an das Eisen gebunden, sondern kann andere Reaktionen eingehen. Von den untersuchten Verbindungen wird vor allem das leicht darstellbare *2,4,6-Tri-(2'-pyridyl)-1,3,5-triazin* für die colorimetrische Eisenbestimmung empfohlen. Der molare Extinktionskoeffizient der violetten Eisenverbindung beträgt bei 594 nm 22600. Das Beersche Gesetz gilt über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich. Auch *Tris(4'-äthyl-2'-pyridyl)-1,3,5-triazin* und *Tris(4'-phenyl-2'-pyridyl)-1,3,5-triazinsubstitutionsprodukte* sind empfindliche *Reagentien für Eisen.*

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1117—1119 (1960). Univ. Ames, Iowa und Univ. Urbana, Ill. (USA). G. Denk

Bestimmung von Nickel und Kobalt. J. E. Allan[1] untersucht mittels *Atomabsorption*[2] die Spektren von Nickel und Kobalt und findet als intensivste Absorptionslinien für Nickel die Linie 2320,0 Å ($a^3F_4 - y^3G_5^\circ$), für Kobalt die Linie 2407,2 Å ($a^4F_{4^1/_2} - x^4G_{5^1/_2}^\circ$). Während die Nickel-Absorptionslinie 2320,0 Å die 15fache Empfindlichkeit der Nickel-Emissionslinie 3415 Å zeigt, ist die Kobalt-Absorptionslinie 2407,2 Å etwa 50mal stärker als die entsprechende Kobalt-Emissionslinie bei 3527 Å. Die Nachweisempfindlichkeit für die genannten Elemente entsprechen den früher gefundenen Werten für Eisen (2483,3 Å) und Mangan (2794,8 Å)[3].

[1] Nature (London) **187**, 1110 (1960). Rukuhia Soil Res. Stat., Private Bag, Hamilton (Neu-Seeland). — [2] Walsh, A.: Spectrochim. Acta **7**, 108 (1955). — [3] Allan, J. E.: Spectrochim. Acta **15**, 800 (1959); vgl. diese Z. **177**, 145 (1960). F. Aulinger

Die Absorptionsspektren von Nickel- und Kobaltsalzen im nahen Infrarot werden von M. Mamiya[1] im Hinblick auf analytische Anwendungsmöglichkeiten gemessen. Die Absorptionsmaxima und die molaren Extinktionskoeffizienten in wäßriger Lösung sind für Nickelchlorid 1,185 μ und 5,7, für Nickelnitrat 1,175 μ und 5,69, für Nickelsulfat 1,125 μ und 5,67 und für Nickelperchlorat 1,185 μ und 5,70. Für die entsprechenden Kobaltsalze ergeben sich in derselben Reihenfolge die Werte 1,250 μ und 3,62, 1,270 μ und 3,59, 1,285 μ und 3,58 und 1,280 μ und 3,61. Das Beersche Gesetz ist, wie am Beispiel von Nickelperchlorat (1,160 μ) und Kobaltchlorid (1,250 μ) angegeben ist, von 1—10 g Metall je Liter erfüllt. Daraus ergeben sich quantitative photometrische Bestimmungsmöglichkeiten für höhere Konzentrationen dieser beiden Elemente, da ein großer Teil anderer Kationen in diesem Wellenlängenbereich nicht absorbiert. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren der angegebenen Salze von 0,9—1,4 μ und eine Eichgerade für Nickelperchlorat und Kobaltchlorid.

[1] Jap. Analyst **9**, 609—612 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Government Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo (Japan). H. Specker

Die photometrische Palladiumbestimmung mit 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol[1] läßt sich nach Untersuchungen von A. J. Radford[2] empfindlicher gestalten, wenn man die Absorption im UV-Bereich (Quecksilberlampe mit Woods Glasfilter; 365 nm) bestimmt. Der Zusatz von Alkohol[1] kann dann unterbleiben; Salpetersäure darf jedoch nicht anwesend sein. Die Konzentration an Salzsäure

muß beachtet werden, da sie die Absorption in geringem Maß beeinflußt; bei Verwendung einer Wolframdrahtlampe fällt dieser Nachteil weg.

[1] Ryan, D. E.: Analyst **75**, 557 (1950); **76**, 310 (1951); vgl. diese Z. **133**, 451 (1951); **135**, 448 (1952). — [2] Analyst **85**, 445—448 (1960). Geol. Surv. Off., Dodoma (Tanganyika). Klaus Brodersen

Platin, Palladium und Gold können auch nebeneinander *heterometrisch* mit *Phenanthrolinlösungen* bestimmt werden, berichten M. Bobtelsky und M. M. Cohen[1] in Fortsetzung der früher beschriebenen Untersuchung dieser heterometrischen Bestimmungen[2]. Man titriert bei p_H 1 oder 7 in rhodanid- oder chloridhaltigen Lösungen mit 0,01 m Phenanthrolinlösung. Da verschiedenartige Fällungsprodukte gebildet werden[2], lassen sich 2 Edelmetalle durch eine Titration gleichzeitig erfassen. Die den früheren Methoden[2] gleichenden Vorschriften sind im Original angegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 532—538 (1960). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 485 (1960); vgl. diese Z. **179**, 38 (1961). Klaus Brodersen

---

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Eine Methode zur Uranbestimmung in Erzen mittels Wechselstrompolarographie, nach der Uran auch neben Vanadation analysiert wird, haben B. Breyer und J. R. Beevers[1] angegeben. — *Vorschrift.* Die Erzprobe wird in Salpetersäure oder in Königswasser gelöst, notfalls durch Schmelzen mit Natriumpyrosulfat aufgeschlossen. Mit Perchlorsäure wird Nitrat und Chlorid vertrieben und schließlich mit so viel Perchlorsäure aufgenommen, daß die Endlösung zur Polarographie 0,5 m ist. Unbeschadet einer Fällung und ohne zu filtrieren wird die nach dem Absetzen klare Lösung zur Polarographie entnommen. Die Uran-Konzentration dieser Lösung soll mindestens $4 \cdot 10^{-4}$ m sein. Polarographiert wird mit dem früher beschriebenen Gerät[2] mit einer Spannungsamplitude von 14 mV bei 50 Hz an der Tropfelektrode (t=4,74 sec bei offenem Stromkreis in 0,5 m $HClO_4$, m=0,926 mg/sec bei 72,5 cm Hg-Säule). Im Polarogramm mit zwei Wechselstromstufen[3] wird die erste bei — 0,18 V Spitzenpotential gegen die gesättigte Kalomelelektrode ausgewertet, deren Höhe für $4 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen linear ansteigt und von der $HClO_4$-Konzentration in 0,3—0,7 m Lösung unabhängig ist. Uran kann nach dieser Methode neben Cu, Pb, As, Bi, Zn, Y, Ni, Mn, Co, Ca, Mg und Fe (sämtlich $5 \cdot 10^{-4}$ m) gut bestimmt werden. Seltene Erden stören die Analyse nicht. Auch ein höherer Gehalt an Vanadium (bis zu $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ m) beeinflußt die Auswertung auf Uran nicht. Sb, Ti und Mo müssen entfernt werden. Größere Mengen Cu lassen sich durch Fällen des Uranylions mit Ammoniak, Zentrifugieren, Waschen und Wiederauflösen in Perchlorsäure abtrennen. Liegt ein mehr als 10facher Gehalt an Fe^{III} vor, so muß das Eisen am besten mit Hydroxylaminsulfat 10 min bei 60° C reduziert werden.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 345—350 (1960). Univ. Sydney u. Bur. of Mineral Resources, Geology and Geophysics, Canberra (Australien). — [2] Breyer, B., F. Grutmann u. S. Hacobian: Austral. J. Chem. **6**, 188 (1953). — [3] Breyer, B., u. S. Hacobian: Austral. J. Sci. Res. Ser. A **4**, 604 (1951). K. Cruse

Einen kritischen Überblick über die Anwendbarkeit radiometrischer Methoden zur Bestimmung von Uran und Thorium in Erzen gibt P. W. de Lange[1]. Der Verf. geht auf praktisch alle bisher bekanntgewordenen Methoden ein, die ohne analytisch-chemische Trennung mit Messung der Intensität von Peaks in den Gammaspektren arbeiten. Nach den Empfehlungen des Verf. soll man bei Anwendung der γ°-γ'-γ''-Methode[2] für den *Urangehalt* die besten Analysenwerte erhalten. Für die *Thoriumbestimmung* empfiehlt der Verf. die gleiche Methode[2] bzw. die γ'-γ''-[3] oder β-γ'-γ''-Methode[4].

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1013—1017 (1960). Nat. Phys. Res. Lab., Pretoria (Süd-Afrika). — [2] Thommeret, J.: J. Phys. Radium **10**, 249 (1949). — [3] de Lange, P. W.: J. South African Inst. Mining and Met. **59**, 641 (1959). — [4] de Lange, P. W.: Analyt. Chemistry **31**, 812 (1959); vgl. diese Z. **173**, 183 (1960). Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von weniger als 1 ppm bis zu 0,05 ppm Blei in Meteoriten und Gesteinen geben R. R. Marshall und D. C. Hess[1] eine neue Methode an. Man arbeitet ähnlich wie Edwards u. Mitarb.[2,3] mit einem Induktionsofen (3 kW), erhitzt die Probe in einem Graphittiegel 1 Std lang auf 1400° C, kondensiert das Blei in einer wassergekühlten Quarzflasche (die im Original genau beschrieben ist) und reinigt das Blei durch Dithizonextraktion. Die anschließende *massenspektroskopische Analyse* haben die Verff. noch durch Anwendung von *Borsäure*[4] und *Tantaldrähten* verbessert. Im Original beschreiben die Verff. auch die diversen Methoden für die Hochreinigung der Reagentien und Geräte.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 960—966 (1960). Univ. Chicago, Ill. und Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). — [2] Edwards, G., u. D. C. Hess: Nat. Res. Counc. Publ. **400**, 100 (1956). — [3] Edwards, G., u. H. C. Urey: Geochem. cosmochim. Acta (London) **7**, 154 (1955). — [4] Houtermans, F. G.: Nuovo Cimento **10**, 1623 (1953). Klaus Brodersen

Die Bestimmung von Sauerstoff in Mineralien führen I. Iwasaki, T. Katsura und M. Yoshida[1] durch Erhitzen mit Pyrit im Vakuum aus. Das dabei entwickelte SO_2 ist dem Sauerstoffgehalt proportional. So reagiert z. B. Fe_2O_3 zwischen 500 und 600° C nach der Gleichung $7\ FeS_2 + 2\ Fe_2O_3 = 11\ FeS + 3\ SO_2$. Analog reagiert Fe_3O_4 zwischen 550 und 650° C, ferner $Fe_2(SO_4)_3$ in 3 Stufen zwischen 300 und 650° C und ebenso $FeSO_4$ bei 650° C. Auf Grund der Umsetzung bei verschiedenen Temperaturen können auch Gemische aus $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ und Fe_3O_4 analysiert werden. Wasser, wie etwa anhaltende Feuchtigkeit bildet H_2S und SO_2: $3\,FeS_2 + 2\,H_2O = 3\,FeS + 2\,H_2S + SO_2$. Das Verfahren wird zur Bestimmung von Sulfaten und Oxyden im Pyrit verwendet. — *Ausführung.* Man erhitzt das Gemisch aus der Probe und überschüssigem Pyrit im Quarzrohr bei 10^{-2} bis 10^{-3} mm Hg mit einer Temperatursteigerung von 200° C/Std und bestimmt die Menge des entwickelten Gases durch Druckmessung. Dann läßt man das Gas in eine Falle mit Kaliumhydroxid strömen und bestimmt den meist sehr kleinen, nicht absorbierten Gasrest. Das Kaliumhydroxid löst man in Wasser und gießt die Lösung in eine Suspension von frisch gefälltem Cadmiumcarbonat, wobei CdS ausfällt, während die Sulfitionen in Lösung bleiben. Durch jodometrische Titration erhält man dann die Menge an S^{2-}- und SO_3^{2-}-Ionen. — Mit dem zur Analyse verwendeten Pyrit muß ein Blindwert ermittelt werden.

[1] Bull. chem. Soc. Japan. **33**, 1340—1345 (1960). Lab anal. Chem. and Geochem., Tokyo Inst. of Techn., Ookayama Meguro-ku, Tokio (Japan). G. Denk

Eine Bestimmungsmethode von Mikromengen an Selen in Erzen und Gesteinen beschreibt A. A. Sacharov[1]. Das Verfahren gründet sich darauf, daß Selen in 4 n salzsaurer Lösung in Zentrifugengläsern mit Ascorbinsäure bei 60—80° C

reduziert wird. Danach folgt eine Mitfällung und Zentrifugieren mit Bariumsulfat, welches durch Selen rosa gefärbt ist. Diese Färbung ist proportional dem Selengehalt, so daß man durch Vergleich mit Standards (0—30 μg Se) die unbekannten Konzentrationen ermitteln kann. Das Selen wird vorher durch konz. Natriumsulfit von Tellur und anderen Begleitelementen getrennt und durch Mitfällung mit $Fe(OH)_3$ angereichert. Um durch Erhitzen verursachte Selenverluste zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Proben in kaltem Königswasser zu lösen. Nach dieser Methode können hinunter bis zu 10^{-4}% Se mit einer Genauigkeit von 10—30% bestimmt werden. — *Ausführung.* Man mischt 0,5—5,0 g Probe nach Anfeuchten mit Wasser mit 25 ml Königswasser, läßt über Nacht stehen und filtriert dann durch ein Glasfilter Nr. 4. Das mit Wasser auf 150—200 ml verdünnte Filtrat wird mit 100—200 mg dreiwertigem Eisen versetzt (wenn nicht von vornherein genügend Eisen vorhanden ist), zum Teil mit Lauge, dann mit aufgeschlemmtem Zinkoxid neutralisiert und auf dem Wasserbad zur Koagulation des Niederschlages erhitzt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag wird bis zum Verschwinden der Nitratreaktion durch Dekantation mit einer Waschflüssigkeit gewaschen, die durch Neutralisieren von 0,05—0,1 n Schwefelsäure mit Zinkoxid erhalten worden ist. Der gewaschene Niederschlag wird zentrifugiert, in der kleinstmöglichen Menge konz. Salzsäure gelöst, mit 3,5—4 ml dieser Säure im Überschuß versetzt und mit Wasser auf 10 ml verdünnt. Hierauf erwärmt man auf dem Wasserbad auf 70—80° C, gibt 300—500 mg Acsorbinsäure mehr zu als zur Reduktion des Eisens notwendig ist und versetzt nach 30—40 min mit 150—200 mg $(NH_4)_2SO_4$ und 1 ml 10%iger $BaCl_2$-Lösung. Der Niederschlag wird zentrifugiert, zuerst mit Salzsäure (1:1), dann mit Wasser gewaschen. Man versetzt ihn anschließend mit 2 ml 10%iger Na_2SO_3-Lösung, die 0,25 Mol/l Na_2CO_3 enthält, und erhitzt 10 min auf dem Wasserbade. Nach dem Zentrifugieren wird die Operation noch zweimal wiederholt. Zur Sulfitlösung gibt man die gleiche Menge konz. Salzsäure, taucht das Rohr in kochendes Wasser und zentrifugiert nach 40—50 min. Hierauf wird die Farbe des auf dem Boden der Röhre befindlichen Niederschlages mit gleichartig behandelten Standardproben verglichen.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 614—617 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus. fass.) Forsch.-Inst. f. Erzauffindung, Leningrad. O. Gautsch

Flammenphotometrische Lithiumbestimmung in lithiumhaltigen Mineralien. E. L. Kassner, V. M. Benson und E. E. Creitz[1] haben mit einem Beckman DU-Flammenphotometer mit Knallgasbrenner eine flammenphotometrische Methode zur Lithiumbestimmung in lithiumhaltigen Mineralien ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Eine Probe, die ungefähr 10—20 mg Lithiumoxid enthält, wird in einem Platintiegel mit 10 ml konz. Salpetersäure (D 1,42), 10 ml 48%iger Flußsäure und 5 ml 62%iger Perchlorsäure aufgeschlossen. Danach wird die Probe bei mäßiger Temperatur bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen eingedampft, abgekühlt und mit 5 ml 48%iger Flußsäure 30 min lang kalt behandelt und erneut eingedampft. Die Zugabe von Flußsäure wird zwei- oder mehrmals wiederholt, bis angenommen werden kann, daß alles Silicium verdampft ist. Beim letzten Einengen wird so lange eingedampft, bis nur noch so viel Perchlorsäure im Rückstand ist, wie ausreicht, um bei Zugabe von 30—40 ml Wasser die Salze zu lösen. Nach dem Abkühlen werden der Probe 25 ml einer Pufferlösung (1 Mol Citronensäure und 1 Mol Ammoniumcitrat/l, p_H 3,68) zugesetzt und auf 250 ml aufgefüllt. Die Lithiumlinie 671 nm wird zur Analyse ausgemessen. Die Verff. haben noch eine Untersuchung der möglichen Störungen angeschlossen. Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Lithiumintensität ist in einem Diagramm dargestellt. Oberhalb p_H 4 fällt die Intensität steil ab, so daß die Verff. raten, in einem p_H-Bereich

zwischen 1 und 4 zu arbeiten. Die Methode ist anwendbar im Lithiumkonzentrationsbereich zwischen 0,1 und 8%.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1151—1153 (1960). Univ. of Alabama und Bureau of Mines, US Dept. of the Interior, University, Ala. (USA). F. Rosendahl

Zur Bestimmung von Thorium in Monazitkonzentraten schlagen Ju. A. Černichov, V. F. Lukjanov und A. B. Kozlova[1] die folgende Arbeitsweise vor: Das Thorium wird aus 20%iger Salzsäure quantitativ am Kationit KU-2 adsorbiert und dann mit 20%iger $(NH_4)_2CO_3$-Lösung desorbiert (24 ml/40 mg Th). Um die Mitadsorption von Zirkonium zu verhindern, maskiert man es mit Wein- oder Trioxyglutarsäure. Die mitadsorbierten Seltenen Erden stören die komplexometrische Thoriumbestimmung nicht. Um die Störung der Phosphationen auszuschalten, schließt man Monazit mit Natriumperoxid auf. — *Ausführung.* Eine Glassäule (24 cm hoch, 1,5 cm ∅) wird mit 20—25 ml mit 20%iger Salzsäure gereinigtem Ionenaustauscher (KU-2) so gefüllt, daß die Durchlaufgeschwindigkeit von 1 ml/min nicht überschritten wird. 2 g Monazitkonzentrat werden mit 10—12 g Na_2O_2 bei 600—650° C aufgeschlossen, die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit 5%iger Natronlauge und Behandeln des Rückstandes auf dem Filter mit Salzsäure (1:1) wird das Filtrat fast bis zur Trockene eingedampft, mit 20 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser aufgenommen und wieder filtriert. Die Lösung versetzt man in einem 100 ml-Kolben mit 5 ml 20%iger Wein- oder Trioxyglutarsäurelösung und füllt auf. Aliquote Teile von 25 ml läßt man durch die Austauschersäule fließen, wäscht mit 70 ml 20%iger Salzsäure in Portionen bis zur Farblosigkeit des Eluats, spült dann mit 20%iger NH_4Cl-Lösung nach und desorbiert mit 50 ml 20%iger $(NH_4)_2CO_3$-Lösung. Die letzte Lösung fängt man samt 20—30 ml Spülwasser in einem 300 ml-Becherglas auf, fügt vorsichtig Salzsäure 1:1 zu und kocht 2—3 min. Die Lösung (130—150 ml) wird mit Ammoniak auf p_H 2,4 bis 2,6 gebracht (α-Dinitrophenol), mit 2 Tr. 0,5%iger wäßriger Lösung von Xylenolorange versetzt und mit 0,2 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag Himbeerrot-Citronengelb titriert.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 452—454 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) O. Gautsch

Die Bestimmung von Phosphat in Silicaten als Molybdänblau wird von W. Geilmann und G. Tölg[1] in den Mikromaßstab übertragen. Nach dem Aufschluß mit Flußsäure-Perchlorsäure werden die Metalle durch einen stark sauren Kationenaustauscher entfernt. Sie können dann nach dem Eluieren mit Salzsäure ebenfalls ermittelt werden. Die Reduktion von MoO_3 erfolgt mit Molybdänpulver. Die Acidität der Meßlösung soll etwa 0,25 n, höchstens 0,4 n sein. Stark saure Lösungen werden abgedampft, da sonst bei der Neutralisation zu viel Fremdsalze entstehen würden. Fe^{III} wird mit Ascorbinsäure, As^V durch längeres Erhitzen mit schwefliger Säure reduziert. Das Verfahren wurde besonders zur Analyse phosphathaltiger Gläser ausgearbeitet. — *Ausführung.* 0,5—15 mg des Silicats mit einem P_2O_5-Gehalt von 0,5—0,01% schließt man bei höchstens 190° C im Platin- oder Hostaflontiegel mit 1 ml 40%iger Flußsäure und 0,5 ml 70%iger Perchlorsäure auf, raucht bis eben zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit so viel 4 n Salzsäure auf, daß die Lösung nach dem Verdünnen etwa 0,1—0,2 n daran ist und erwärmt bis nahe zum Sieden. Die Lösung spült man in einen 25 ml-Meßkolben, füllt diesen etwa zur Hälfte mit Wasser, gibt 1 ml 1%ige Ascorbinsäurelösung hinzu und nach 5 min 2,5 ml Zinzadze-Lösung III (siehe unten) und füllt zur Marke auf. Nach dem Mischen stellt man die Lösung 30 min in siedendes Wasser, kühlt rasch ab und mißt innerhalb von 3 Std die Extinktion bei 825 nm gegen eine analog behandelte Blindlösung. Mit 5 cm-Zellen können bis zu 15 μg P_2O_5/25 ml mit einer Genauigkeit von ± 0,1 μg erfaßt werden. — Sollen die Kationen abgetrennt werden, so bringt man

die Aufschlußlösung auf ein Volumen von 10 ml und eine Acidität von 0,1—0,2 n und reduziert mit 1 ml 1%iger Ascorbinsäurelösung. Dann saugt man die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5—1 ml/min durch den Austauscher in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht die Säule 4 mal mit je 2 ml Wasser und arbeitet weiter wie oben beschrieben. Die Kationen löst man mit insgesamt 15 ml 40° C warmer 4 n Salzsäure, die man portionsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die Säule saugt. Nach dreimaligem Durchspülen mit je 3—5 ml Wasser kann die Säule wieder verwendet werden. Das Eluat dampft man auf 0,5 ml ein, verdünnt auf etwa 10 ml und kann nun die Kationen darin bestimmen. — *Die Austauscherschicht* (Dowex 50 oder Amberlite IR 112), die sich in einem Polyäthylenrohr befindet, hat eine Höhe von 5—6 cm. Sie wird vor Gebrauch abwechselnd mit 2 n Natriumchloridlösung und 4 n Salzsäure und zum Schluß mit 15 ml 4 n Salzsäure und 3 mal mit Wasser gewaschen. An die Säule kann ein Vakuum von 10—150 mm Hg angelegt werden. Wenn viel Fe^{III} vorliegt, muß es zu Fe^{II} reduziert werden. — *Zinzadze-Reagens. Lösung I.* In 250 ml 25 n Schwefelsäure löst man unter Erwärmen auf 180° C 10,03 g MoO_3 und verdünnt im Meßkolben auf 250 ml. *Lösung II.* 200 ml von Lösung I erhitzt man mit 0,712 g Molybdänpulver zum schwachen Sieden, läßt nach 15 min abkühlen und verdünnt im Meßkolben auf 200 ml. 5 ml der Lösung II verdünnt man auf 50 ml und titriert sie mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Der Verbrauch muß 5 + 0,1 ml betragen, andernfalls ist Lösung II mit Lösung I entsprechend zu verdünnen. Lösung II ist mindestens 1 Jahr beständig. *Lösung III.* Vor Gebrauch wird die Lösung II auf das 10fache verdünnt.

[1] Glastechn. Ber. **33**, 376—380 (1960). Inst. anorg. analyt. Chem., Univ. Mainz.
G. Denk

Silberspuren in Bleiglanz bestimmen E. J. Bounsall und W. A. E. McBryde[1] spektralphotometrisch durch Extinktionsmessung des Silberdithizonats bei 610 nm. Sie trennen zunächst Silber vom Blei durch Extraktion mit Dithizon in Chloroform aus salpetersaurer (1:99) Lösung. Von den sonst in dem Erz vorkommenden Elementen werden aus dem schwach sauren Medium Kupfer und Quecksilber mitextrahiert. Zur Abtrennung des Silbers von diesen beiden Elementen übertragen die Verff. das zuerst von Irving u. Mitarb.[2] für die Bleibestimmung über das Bleidithizonat eingeführte, von A. D. Maynes und W. A. E. McBryde[3] vereinfachte Reversionsverfahren sinngemäß. H. Friedeberg[4] fand, daß Silberdithizonat von 10%iger Kochsalzlösung, die gleichzeitig 0,015 n salzsauer ist, selektiv abgebaut wird, während die Dithizonate von Cu und Hg unverändert in der organischen Phase verbleiben. Verff. stellen fest, daß die Kochsalzkonzentration auf 5% gesenkt werden kann, verdünnen nach der Zerstörung des Dithizonats die das Silber enthaltende wäßrige Phase auf das 10fache Volumen und stellen ein p_H von 4,6 ein. Nur dann ist die sich jetzt anschließende erneute Dithizonextraktion vollständig. Die erreichte Analysengenauigkeit beträgt 3% im Bereich von 0,03—0,4% Ag. Die Arbeit schließt mit einer Diskussion über andere, für weniger geeignet gehaltene Extraktionsverfahren (Dithiocarbaminat, Phenanthrolin) und über die Anwendung eines Anionenaustauschers zur Isolierung des Silbers.

[1] Canad. J. Chem. **38**, 1488—1494 (1960). Dep. Chem., Univ. Waterloo, Ont. (Canada). — [2] Irving, H., E. J. Risdon u. G. Andrew: J. chem. Soc. (London) **1949**, 537; vgl. diese Z. **131**, 356 (1950). — [3] Analyt. Chemistry **29**, 1259 (1957); vgl. diese Z. **162**, 159 (1958). — [4] Analyt. Chemistry **27**, 305 (1955); vgl. diese Z. **148**, 200 (1955/56).
S. Eckhard

Zur Bestimmung von Niob in Titanerzen und -pigmenten, die meist weniger als 0,5% Nb_2O_5 enthalten, extrahieren L. A. Balchin und D. I. Williams[1] das Metall mit *Isobutylmethylketon* aus fluß- und schwefelsaurer Lösung, bringen es durch

Schütteln mit Wasserstoffperoxid wieder in die wäßrige Phase zurück und messen dann den Gehalt polarographisch, wobei sich das Niob durch 2 Wellen, entsprechend der Reduktion in die 4- und 3wertige Stufe, bemerkbar macht. Tantal stört dabei nicht. Von den anderen Elementen, die in geringer Menge beim Niob bleiben, stören Konzentrationen bis zu 1 mg/25 ml nicht, ausgenommen Vanadium, welches aber meist in sehr viel geringerer Menge vorliegt. — *Ausführung.* 0,5 g der Probe mit höchstens 2,5 mg Nb_2O_5 löst man in 40%iger Flußsäure, engt auf 2—3 ml ein, überführt mit 25 ml Säuregemisch (eine Lösung, die 6 m an Schwefelsäure, 10 m an Salzsäure und 2,2 m an Ammoniumfluorid ist) und schüttelt die Lösung 5 min in einem Scheidetrichter aus Polyäthylen mit 25 ml Isobutylmethylketon, das mit Säuregemisch ins Gleichgewicht gebracht worden ist. Die organische Schicht wäscht man 2 mal mit je 5 ml dieses Säuregemisches. Die vereinigten Säureextrakte schüttelt man nochmals 5 min mit 35 ml der Isobutylmethylketone und wäscht wie oben. Die beiden organischen Schichten schüttelt man erst getrennt 5 min mit je 25 ml 10%iger Wasserstoffperoxidlösung und dann zusammen noch einmal mit 25 ml Wasserstoffperoxidlösung. Alle Peroxidextrakte vereinigt man, raucht sie in einer Platinschale so weit ab, daß Schwefelsäure, Ammoniumsalze und organische Substanzen entfernt sind, löst den Rückstand, der hauptsächlich aus Nb_2O_5 und Ta_2O_5 besteht, in 5 ml 40%iger Flußsäure, fügt 1 ml konz. Schwefelsäure hinzu und raucht ab, bis SO_3-Nebel entweichen. Nach dem Abkühlen versetzt man vorsichtig mit 5 ml konz. Salzsäure und füllt im 25 ml-Meßkolben zur Marke auf, wobei man mit konz. Salzsäure nachspült. Man bringt die Lösung in die Polarographiezelle, leitet 2 min N_2 oder H_2 hindurch, mißt dann den Ausschlag für Niob (bei —0,26 V) und vergleicht ihn mit einer Eichkurve.

[1] Analyst **85**, 503—508 (1960). Laporte Titanium Ltd., Stallingborough, Lincs. (England). G. Denk

Zur Bestimmung von Eisen und Titan nebeneinander in Titanerzen und Titanschlacken hat L. I. Veselago[1] das von Mizoguti[2] angegebene Verfahren etwas abgeändert, das auf der Verwendung von Natriumwolframat als Indicator bei der Titantitration beruht. In der Lösung, die Titan dreiwertig, Eisen zweiwertig enthält, wird das zugefügte Natriumwolframat durch das Titan zu Wolframblau reduziert, das durch Orthophosphorsäure in Lösung gehalten wird. Titriert man nun mit Permanganatlösung, so zeigt das Verschwinden der Blaufärbung die Oxydation des Titans an, das zweiwertige Eisen ergibt sich beim Weitertitrieren mit Permanganat bis zur beständigen Rosafärbung. Aus elektrochemischen Gründen (Annäherung der Eisen- und Wolframpotentiale) darf die Titrierlösung nicht mehr als 15 ml Orthophosphorsäure (D 1,7) enthalten. Bei der Analyse von Titanerzen ergeben sich für Titan Fehler bis zu 0,2%, für Eisen Fehler bis zu $\pm$ 0,6% absolut. Die Analysenergebnisse stimmen mit den nach üblichen Verfahren erhaltenen Werten sehr gut überein. — *Ausführung.* Man befeuchtet 0,2—0,5 g der feingepulverten Probe mit Wasser, erwärmt dann mäßig mit 5—10 ml Flußsäure und 20 ml Schwefelsäure (1:1) und raucht anschließend zur Vertreibung der Flußsäure bis zum Entweichen dichter Schwefelsäurenebel ab. Nach dem Abkühlen gibt man 15—20 ml Wasser zu, erhitzt bis zur Auflösung der Salze (bei Anwesenheit von Calciumsulfat unter Zusatz von 5 ml konz. Salzsäure) und spült mit Wasser aus der Platinschale in ein Becherglas, so daß ein Gesamtflüssigkeitsvolumen von 100 bis 150 ml erhalten wird. Nun wird mit metallischem Cadmium bis zur Violettfärbung von Titan(III) erwärmt und die Flüssigkeit dann durch einen Cadmiumreduktor unmittelbar in einen Kolben fließen gelassen, der 5 ml Phosphorsäure (D 1,7) und 10—15 ml Wasser enthält und durch den CO_2 geleitet wird. Ist Salzsäure zugegeben worden, kommen noch 25 ml Zimmermann-Reinhardt-Lösung in den Kolben.

Nach Durchwaschen des Reduktors mit kleinen Portionen Schwefelsäure (5:95) versetzt man das 200 ml betragende Filtrat mit 1 ml 5%iger wäßriger Natriumwolframatlösung, titriert das dreiwertige Titan im CO_2-Strom Permanganatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung und unmittelbar darauf das Eisen ebenfalls mit Permanganat bis zur bleibenden Rosafärbung. — Soll in dem Mineral auch der *Gehalt an zweiwertigem Eisen* ermittelt werden, zersetzt man eine Probe mit Flußsäure-Schwefelsäure im CO_2-Strom, bindet die Flußsäure mit gesätt. Borsäurelösung und titriert mit Permanganatlösung. — Enthält die Probe *Vanadium*, so wird dieses im Cadmiumreduktor zu Vanadium(II) reduziert, das bei der Titration mit Permanganat zusammen mit dem Eisen oxydiert wird. Die dem Vanadium entsprechende Menge Permanganat ist also bei der Berechnung des Eisengehaltes abzuziehen.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 321—324 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Metallurg. Inst., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. — [2] Japan. Analyst **5**, 229 (1956) [Japanisch]. O. Gautsch

Die Bestimmung von Calcium und Magnesium in Eisenerzen, Schlacken und feuerfesten Stoffen führen P. Dickens und P. König[1] komplexometrisch mit Hilfe der *Polarisationsspannungstitration* (Wechselstrom) durch. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip von P. Delahay[2]; am Endpunkt der Titration wird der Zufluß der Maßlösung über ein elektronisches Relais und ein elektromagnetisches Bürettenventil selbsttätig unterbrochen. Als Elektroden dienen 2 Platindrähte. — Störungen durch Eisen, Aluminium und geringe Mengen von Mangan werden bei feuerfesten Stoffen durch Maskieren mit Triäthanolamin beseitigt. Bei *Anwesenheit von Phosphorsäure* (Erze, Schlacken) wird eine Acetatfällung durchgeführt, wobei durch Zugabe von Brom das Mangan gleichzeitig mit den anderen störenden Elementen abgeschieden wird. Die genauen Arbeitsvorschriften für die Untersuchung von *Erzen* und *Schlacken*, *Dolomit* und *Magnesit* sowie *Silicasteinen* werden mitgeteilt.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **31**, 603—606 (1960). Chem. Lab., Mannesmann AG, Hüttenwerk Huckingen. — [2] Analyt. Chemistry **20**, 1212 (1948). A. Stetter

Direkte Uranbestimmung in Konzentraten durch spektralphotometrische Titration mit Eisen(III)-sulfat. Uran läßt sich nach T. M. Florence[1] nach Reduktion mit Wismut-Amalgam zum U^{4+} mit Eisen(III)-sulfatlösung unter Stickstoffatmosphäre titrieren. Über 3% Kupfer, 2% Molybdän und 5% Vanadium stören. — *Ausführung.* Man löst die 50—100 mg U_3O_8 enthaltende Probe in 10 ml 2,5 n Perchlorsäure, erhitzt bis zum Auftreten von Nebeln, verdünnt, filtriert die Kieselsäure ab, wäscht mit heißer 0,1 n Schwefelsäure, setzt zum Filtrat 5 ml konz. Schwefelsäure zu und verdünnt auf 25 ml. 15 ml dieser Lösung werden im geschlossenen Gefäß im Stickstoffstrom (Apparatur im Original) mit 2 ml Wismut-Amalgam (siehe unten) 10 min lang geschüttelt, mit 5 ml Wasser versetzt und anschließend bei 650 nm spektralphotometrisch mit 0,1 n Eisen(III)-Ammoniumsulfatlösung nach Abtrennung des Amalgams titriert. — *Herstellung des Wismut-Amalgams.* 20 g Wismut werden mit 900 g Quecksilber unter 1 n Schwefelsäure erwärmt. Nach dem Abkühlen wäscht man das Amalgam mit Wasser und verwendet den flüssigen Teil, der unter 1 n Schwefelsäure aufbewahrt wird.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 282—288 (1960). Australian Atom. Energy Com., Res. Establ., Lucas Heights, N.S.W., (Australien). Klaus Brodersen

Für die Spurenbestimmung von Cadmium in Uranylnitrat auf Grund der Dithizonreaktion beschreibt A. Gołkowska[1] eine Arbeitsweise, die es ermöglicht, 1—10 µg Cd in 0,2 g $UO_2(NO_3)_2$ auf 5% genau, 0,1—0,5 µg Cd in 0,2 g oder auch in

1 g $UO_2(NO_3)_2$ auf 10% genau zu bestimmen. Ag, Bi, Cu, Al, Hg, Ni, Fe, Pb, Zn, Co beeinträchtigen die Cd-Bestimmung nicht. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe Uranylnitrat wird in wenig kationenfreiem Wasser in einem 50 ml-Scheidetrichter gelöst. Hinzugefügt werden 2 ml einer Lösung von 25 g $(NH_4)_2CO_3$ in 150 ml Wasser und 1 ml konz. NH_4OH. Dann extrahiert man mit je 5—10 ml einer 0,002%igen Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff so lange, bis die CCl_4-Schicht ihre grüne Farbe behält (3—4mal). Nach Auswaschen der organischen Phase mit 20 ml Wasser wird 2mal mit 5—10 ml einer 0,01 n Salzsäure ausgeschüttelt, um den Cd-Dithizonkomplex zu zerstören und das Cadmium in die wäßrige Phase überzuführen. Die vereinigten Auszüge werden mit 3 ml der 0,002%igen Dithizonlösung ausgeschüttelt und schließlich mit 5 ml reinem CCl_4 gewaschen. Nach sorgfältigem Abtrennen des Tetrachlorkohlenstoffs werden 5 ml 10%ige Citronensäurelösung, genau 5 ml einer 0,005%igen Lösung von Dithizon in CCl_4 sowie 5 ml 20%ige Natronlauge zugegeben. Man schüttelt 1—2 min, filtriert die organische Schicht, die nun wieder den farbigen Cd-Dithizonkomplex enthält, durch Watte, photometriert bei 520 nm und wertet an Hand einer Eichkurve aus.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 389—394 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrstuhl f. analyt. Chem. Kernforschungsinst. Warschau. H.-J. Drewitz

Ein Extraktionsverfahren zur photometrischen Bestimmung von Bleispuren in sehr reinen Thalliumsalzen beschreiben A. M. Bulgakova und A. M. Volkova[1]. Von den störenden Elementen werden Thallium und Eisen mit Isoamyläther, Cu, Ni, Co, Mn und Zn als Pyridin-rhodanidkomplexe mit Chloroform extrahiert. Danach wird das Blei als Diäthyldithiocarbaminat ebenfalls mit Chloroform ausgezogen. In der so gewonnenen Bleilösung wird das Blei durch Kupferionen ausgetauscht und die Extinktion mit einem Blaufilter gemessen. Da der Austausch Cu gegen Pb völlig quantitativ[2] verläuft, errechnet sich aus der gemessenen Extinktion der Bleigehalt. Nach diesem Verfahren lassen sich Bleispuren auch beim Vorhandensein 1000facher Überschüsse von Cu, Ni, Co, Mn, Fe und Zn ohne Störung nachweisen. Der Analysenfehler beträgt im Bereich von 3—100 μg Pb $\pm$ 3,4% (relativ). Ein analoges Verfahren wird auch für die Bestimmung des Bleis in besonders reinem Natriumjodid ($3 \cdot 10^{-5}$% Pb) ausgearbeitet; in Thallium können noch $6 \cdot 10^{-5}$% Pb nachgewiesen werden. — *Arbeitsweise.* 5 g Thalliumjodid werden unter Erwärmen mit 5 ml Wasser, 1 ml konz. Schwefelsäure und 2 ml konz. Salpetersäure gelöst und abgeraucht. Der fast trockene Rückstand wird mit 150 ml heißem Wasser aufgenommen, mit 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml Perhydrol versetzt und bis zur völligen Lösung des gebildeten Thalliumchlorids erhitzt (zu untersuchendes Tl_2SO_4 wird unmittelbar in Wasser gelöst). Nach Abkühlen werden noch 10 ml Perhydrol zugesetzt. Nach etwa 15 min ist das Thallium oxydiert; den Überschuß an Wasserstoffperoxyd entfernt man durch Erhitzen, engt auf 2—3 ml ein und überführt in einen 100 ml-Scheidetrichter mit 20 ml 6 n Salzsäure. Man extrahiert 3mal mit je 20 ml Isoamylacetat, verwirft die organische Phase, neutralisiert die wäßrige Schicht mit Ammoniak gegen Phenolrot, setzt 5 ml 10%ige Ammoniumthiocyanatlösung, 1 ml Pyridin und 10 ml Chloroform zu, extrahiert, nimmt die Chloroformschicht ab und wäscht die wäßrige Schicht 2mal mit 5 ml Chloroform. Der wäßrigen Schicht setzt man 30 ml eines aus 2 Teilen ammoniakalischem Citratpuffer ($p_H \sim 8$) (siehe unten) und 1 Teil 5%iger wäßriger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung sowie 10 ml Chloroform bestehenden Gemisches zu und extrahiert das Bleicarbaminat unter etwa 3minutigem Schütteln. Den Chloroformextrakt wäscht man 3mal mit Wasser, ebenso wird 3mal mit Chloroform zurückgewaschen. Den vereinigten Chloroformextrakten setzt man 10 ml 0,01%ige Kupfersalzlösung in der ammoniakalischen Citratpufferlösung zu und schüttelt 4 min kräftig. Die gelbgefärbte

Chloroformschicht wird in einen 25 ml-Meßkolben gegeben; zum Waschen benutztes Chloroform wird zugefügt und mit Chloroform bis zur Marke aufgefüllt. Man filtriert in eine 5 cm-Küvette und mißt die Extinktion gegen Chloroform unter Verwendung eines Blaufilters. Alle Reagentien müssen besonders gereinigt werden. *Ammoniakalischer Citratpuffer.* Man neutralisiert 20%ige Citronensäurelösung mit Ammoniak gegen Phenolrot bis zur himbeerroten Färbung.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 591—594 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. chem. Reagentien, Filiale Charkov (UdSSR). — [2] Bode, H., u. K. J. Tusche: diese Z. **157**, 414 (1957); vgl. auch J. Eckert: diese Z. **155**, 23 (1957).

S. Eckhard

Die photometrische Bestimmung von Bleispuren in Tellursäure bis herab zu 0,1 ppm beschreiben C. R. Veale und R. G. Wood[1]. Das Blei wird dazu durch quantitatives Mitreißen bei der Fällung von höchstens 0,5 g Tellur durch Reduktion der Tellursäurelösung bei p_H 1,6—2,3 mit einer geeigneten Menge Hydrazin angereichert. Die normale Dithizonmethode versagt bei Anwesenheit von Te^{VI}, doch können bis zu 0,5 g Te^{IV} vorhanden sein. — *Arbeitsweise.* Man löst die Tellursäure (bis 15 g) in 50—250 ml Wasser und stellt den p_H-Wert mit Salzsäure (1:10) auf 1,6 (für 1,5 g Probe) bis 2,0 (für 15 g) ein. Nun werden 1,5—2,0 ml 10%ige (v/v) Hydrazinhydratlösung, die zuvor durch eine Dithizonextraktion gereinigt wurde, zugegeben, die Lösung fast zum Sieden erwärmt und mindestens 3 Std stehen gelassen. Der p_H-Wert der überstehenden kalten Lösung muß 1,6—2,1 betragen (p_H-Meter). Man zieht die Lösung mit einem Immersionsglasfilter ab und wäscht den Niederschlag 3mal mit Wasser. Das metallische Tellur wird sodann in 5 ml konz. Salpetersäure gelöst. Die Stickoxide müssen verkocht werden. Schließlich wird das Blei nach der Methode von E. B. Sandell[2] mit Dithizon durch 1minütiges Schütteln isoliert, die Tetrachlorkohlenstoffschicht nach der Phasentrennung durch ein trockenes Filter filtriert und die Extinktion bei 520 nm in 4 cm-Küvetten gegen Blindansatz gemessen (Unicam SP 600). Die mitgeteilten Ergebnisse sind ausgezeichnet. Chlorid und Sulfat stören nicht, während Citrationen selbst in geringer Konzentration die Mitfällung des Bleis verhindern.

[1] Analyst **85**, 371—374 (1960). Dpt. Sci. Ind. Res., Nat. Chem. Lab., Teddington, Middlesex (England). — [2] Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3. Aufl., Intersci. Publ. Inc., New York, 1959, S. 555ff.

E. Bankmann

Bekannte Methoden zur Phosphatbestimmung in Düngemitteln (*photometrisch, volumetrisch* und *gravimetrisch*) haben K. D. Jacob und W. M. Hoffman[1] einer kritischen Prüfung unterzogen. Die Verff. haben die Ergebnisse, die nach den genannten Methoden erhalten wurden, mit denen verglichen, die den in Citronensäure unlöslichen Phosphorgehalt gesondert erfassen. Sie empfehlen, den Zusatz von Ammoniumcitrat zu beschränken und den citratunlöslichen Rückstand nicht mit Ammoniumnitratlösung zu waschen, um eine Ammoniumphosphormolybdatfällung zugunsten der Chinolinphosphormolybdatfällung zu vermeiden. Nach Meinung der Verff. bleiben bezüglich der Reproduzierbarkeit der Phosphatbestimmungen in Düngemitteln noch einige Fragen unbeantwortet.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 478—498 (1960). U.S. Dep. Agric., Beltsville, Md. (USA).

Klaus Brodersen

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Boden nach der Vanadat-Molybdatmethode bei Gegenwart von Citrationen wird von H. Munk[1] untersucht. Das Ammoniumcitrat, welches bei der Extraktion der Böden nach Petermann verwendet wird, bindet MoO_2^{2+}- und vielleicht auch VO_2^{+}-Ionen komplex und zerstört oder schwächt dadurch den Farbkomplex. Dieser Einfluß kann durch Steigerung

der Molybdatmenge, wobei aber auch die Menge der Salpetersäure erhöht werden muß, ausgeglichen werden. Die neue Reagensmischung besteht aus gleichen Teilen Salpetersäure (1:1), 0,25%iger Ammoniumvanadatlösung und 15%iger Ammoniummolybdatlösung, die in dieser Reihenfolge gemischt werden. 30 ml dieser Lösung kompensieren bei 1—5 mg P_2O_5 4 ml Petermannsche Citratlösung. Die Messung der Extinktion erfolgt 2—5 Std nach dem Reagenszusatz. Kieselsäure stört nicht. Eichkurve und Blindwert müssen unter den gleichen Bedingungen aufgenommen werden. Bei 16 verschiedenen Substanzen betrug die relative durchschnittliche Abweichung —0,2%.

[1] Landwirtsch. Forsch., **14**, 90—91 (1960). Landw. Versuchsstat. Bladenhorst der Gewerkschaft Victor, Chemische Werke, Castrop-Rauxel. G. Denk

Flüssig-flüssig-Extraktion des Polonium-208-Leitisotopes aus Wismut-Target-Lösungen. Mehr als 98% des auf einem Wismut-Target im Cyclotron erzeugten Polonium-208 lassen sich nach einer Extraktions-Methode von F. L. Moore[1] gewinnen. Man löst den Wismut-Target in 6—8 n Salpetersäure, macht einen aliquoten Teil der Lösung 6 n salzsauer und weniger als 1 n salpetersauer, fügt die doppelte Menge Diisopropyl- oder Diisobutylcarbinol, welches vorher 5 min lang mit 6 n Salzsäure geschüttelt worden ist, zu, extrahiert 5 min, wiederholt die Extraktion, zentrifugiert die vereinigten organischen Phasen 2 min, dampft die Lösungen ein und erhält die trägerfreien Polonium-Isotope.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1048—1049 (1960). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von freier Säure in verschiedensten Metallbeizen und sauren Lösungen mit hydrolysierbaren Kationen geben A. Moskowitz, J. Dasher und H. W. Jamison jr.[1] ein schnelles und einfaches Verfahren an. Nach der Zugabe geeigneter Mengen Fluorid (als NH_4F) und Eisen(III) (als Eisennitrat) wird mit Lauge bis zum ersten Auftreten des rotbraunen Niederschlags von Eisen(III)-hydroxid titriert. Untersucht wurden HNO_3/HF- (3:1) und H_2SO_4-Beizen für *Stähle*, salzsaure *Eisen(III)-lösungen* und HNO_3/HF-Beizen (6:1) für *Titan*, ferner Salpetersäure mit einem Gehalt an Fe, Cr und Ni sowie HNO_3-HF mit Gehalten an Fe, Cr, Ni und Ti. Die mittlere Abweichung bei 6 Bestimmungen von 100 g Säure/l neben 40 g Fe/l beträgt 0,34%.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1362—1364 (1960). Central Res. Lab., Crucible Steel Co. of America, Pittsburgh, Pa. (USA). E. Bankmann

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Literatur. Medicus-Poethke, *Kurze Anleitung zur Maßanalyse mit besonderer Berücksichtigung der Vorschriften des DAB 6 und des Erg.-B. 6* (2. Band der „Einleitung in die Chemische Analyse" von L. Medicus.) 15. verbesserte und erweiterte Auflage, bearbeitet von W. Poethke. XII, 400 Seiten mit 20 Abbildungen. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1958. Preis Kldr. DM 11,—.

Die vorliegende, nunmehr 15. Auflage des Medicus-Poethke[1] ist wiederum wesentlich erweitert worden. Neu aufgenommen wurden Ausführungen über die Brönstedtsche Säure-Basen-Theorie im Kapitel Titrationen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, im Abschnitt Jodometrie die Zuckerbestimmung mit Luffscher Lösung und die Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Lösung, sowie ein Abschnitt über Titanometrie. Die Komplexbildungsanalyse wird jetzt eingehend behandelt,

wobei besonders auf die Schwarzenbachschen Ergebnisse hingewiesen wird. Der bisher so bewährte Medicus-Poethke ist damit wieder auf den neuesten Stand gebracht worden und wird weiterhin gern benutzt werden.

[1] Besprechung der 14. Auflage, vgl. diese Z. **139**, 279 (1953).

MARGOT ZIMMERMANN

Betrachtungen über neuere Richtungen in der pharmazeutischen Analyse stellt E. SCHULEK[1] an. In der pharmazeutischen Industrie handelt es sich vor allem immer wieder um Reinheits- und Haltbarkeitsuntersuchungen der Präparate und die Untersuchung des Einflusses von Verpackungsmaterial, Gefäßen und Ampullen. Da meist Spuren zu bestimmen sind, werden papierchromatographische Trennungen und physikochemische Bestimmungsmethoden bevorzugt. Verf. gibt eine Reihe von Beispielen.

[1] Schweiz. Apotheker-Ztg. **98**, 595—604 (1960). Inst. anorg. anal. Chemie, L. Eötvös Univ., Budapest (Ungarn). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Qualitative Analyse von Arzneimitteln. Eine Übersicht über von der AOAC bisher empfohlene qualitative Nachweisverfahren für Arzneimittel gibt C. C. FULTON[1]. Gleichzeitig werden zu den dort angegebenen Arbeitsvorschriften Ergänzungen und Verbesserungen mitgeteilt. Unter anderem handelt es sich um Nachweisreaktionen für *Coffein*, *Theobromin*, *Theophyllin* und *Dyphyllin* mit *Murexid*; für *d-Amphetamin*, *dl-Amphetamin*, *Methamphetamin*, *l-Ephedrin*, *dl-Ephedrin*, *Pseudoephedrin*, *Phenylpropanolamin* und *Phenmetrazin* mit Goldchlorwasserstoffsäure in (1 + 2) Phosphorsäure; für die *Amphetamine* und *l-Ephedrin* mit Platinchlorwasserstoffsäure in (1 + 3) Phosphorsäure; für *Methamphetamin*, *Ephedrin* und *Phenmetrazin* mit H_3BiJ_6 in (1 + 7) Schwefelsäure; für *l-Epineproin* und *Parephedrin* mit Natriumtetraphenyloborat; und für *Coffein*, *Theophyllin* und *Dyphyllin* mit Goldbromwasserstoffsäure in (1 + 3) Salzsäure, dem H_3BiJ_6-Reagens und dem Kaliumtrijodidtest.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 262—271 (1960). Dep. Health, Educat. Welfare, Washington, D. C. (USA). KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung der Säurezahl von emulgierenden Alkoholen, Wollwachsalkoholen und flüssigem Wachs schlagen H. J. BAUER und A. DRUX[1] eine Arbeitsmethode vor, die eine Lücke im Nachtrag 1959 zum DAB 6 schließen soll. Verff. stellen in vergleichenden Untersuchungen fest, daß die Einwaagen der DGF-Einheitsmethode mit 1—3 g zu niedrig sind, während bei Probemengen von 5 oder 10 g isolierten freien Fettsäuren bei Verwendung einer Mikrobürette gleich gute Ergebnisse erhalten werden. — *Arbeitsweise.* 5—10 g des zu untersuchenden Stoffes werden auf 0,01 g genau gewogen und in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml Äther-Alkohol-Gemisch (1:1), das zuvor nach Zugabe von 1 ml Phenolphthaleinlösung neutralisiert worden ist, versetzt und auf dem Wasserbad bis zum völligen Schmelzen der Substanz geschwenkt (Rückflußkühler!). Nach dem Abkühlen titriert man mit 0,1 n Kalilauge auf eine 15 sec beständige Rosafärbung.

[1] Pharmazie **15**, 387—388 (1960). Bezirkshygiene-Inst. Magdeburg.

MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung von Methadon und Pethidin (die unter den Namen *Polamidon*, *Physeptone*, *Heptanal* und *Ketalgine* bzw. *Dolantin*, *Dolosal*, *Sauteralgyl*, *Centralgine* und *Spasmedal* gehandelt werden) empfiehlt T. RUTSCHMANN[1] die Titration der freien Basen mit 0,1 n Salzsäure. Bei der Untersuchung von Tabletten müssen zunächst die darin vorhandenen Begleitstoffe [Alginate, Methylcellulose (MC), Carboxymethylcellulose (CMC), Polyäthylenglykol, kolloidale Kieselsäure, Stärke, Stearinsäure] entfernt werden. In salzsaurer Lösung lassen sich Stärke,

Stearinsäure, kolloidale Kieselsäure, Natriumalginat und CMC durch Filtration entfernen. Stearate werden durch leichtes Erwärmen in Stearinsäure übergeführt und ebenso abfiltriert. Die Beseitigung der MC bereitet Schwierigkeiten infolge Bildung einer viscosen Lösung in Gegenwart von Säure. In diesem Fall erwärmt man 40 ml verd. Salzsäure und 60 ml Wasser auf 55° C. Mit 30 ml dieser Mischung extrahiert man 30 fein gepulverte Tabletten von je 5 mg 10 min lang auf dem Wasserbad unter wiederholtem Umschütteln bei 55° C. Warm wird in einen 100 ml-Meßkolben filtriert, mit dem Rest der Mischung bei 55° C nachgewaschen und mit heißem Wasser aufgefüllt. Nach Abkühlung stellt man erneut auf die Marke ein. In 50 ml dieser Lösung wird mit konz. Natronlauge neutralisiert und die Base ausgefällt, die wiederholt mit Äther ausgeschüttelt wird, wonach der Äther durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser von Spuren von Lauge befreit werden muß. Der Rückstand wird mit 0,1 n Salzsäure titriert. Auf Grund der Versuche, auch mit Handelspräparaten, wird die Genauigkeit der Bestimmung für Tabletten aus Methadon mit $\pm$ 10% und für Pethidin mit $\pm$ 6% angegeben.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **35**, 482—487 (1960). Lab. Pharmac. Galén., Univ. Genf (Schweiz). B. Rossmann

Eine Methode zur photometrischen Bestimmung von Hydrochlorthiazid und seinem Hydrolyseprodukt beruht nach C. R. Rehm und J. B. Smith[1] auf folgender Grundlage: Das als Hydrolyseprodukt entstehende 4-Amino-6-chlor-m-benzoldisulfonamid wird diazotiert und mit Chromotropsäure zu einem roten Farbstoff gekuppelt. Diese Reaktion wird weder durch Hydrochlorthiazid noch durch den bei der Hydrolyse entstehenden Formaldehyd gestört. Eine Bestimmung des Gesamt-Hydrochlorthiazids (Hydrochlorthiazid + 4-Amino-6-chlor-benzoldisulfonamid) ist nach dem gleichen Verfahren möglich, wenn vorher eine alkalische Verseifung vorgenommen wird. Durch Differenzbildung wird dann der Gehalt an Hydrochlorthiazid ermittelt. — *Arbeitsweise. 4-Amino-6-chlor-benzoldisulfonamid.* Feste Proben werden in 5 ml Methanol oder Methylcellulose gelöst und mit Wasser auf eine Konzentration von etwa 0,10—0,1 mg Disulfonamid/ml verdünnt. Bei Gegenwart von Hydrochlorthiazid soll die Lösung innerhalb von 4 Std weiterverarbeitet werden. Man entnimmt in zwei 50 ml-Meßkolben 2—5 ml der Probelösung sowie 2 ml Standardlösung (0,1 mg/ml) und gibt in jeden Kolben 1 ml 1%ige Natriumnitritlösung und 5 ml 1 n Salzsäure. Nach gründlichem Mischen läßt man 3—5 min stehen, versetzt mit 1 ml 2%iger Ammoniumsulfamatlösung und läßt nach dem Schütteln nochmals 3 min stehen. Dann gibt man 1 ml 0,5%ige Chromotropsäurelösung sowie 10 ml 1 n Natriumacetatlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und photometriert bei 500 nm in 1 cm-Küvetten gegen einen analog angesetzten Blindwert. — *„Gesamt"-Hydrochlorthiazid.* Man löst in 0,5 n Ammoniaklösung zu einer Konzentration von etwa 0,1 mg/ml. 2 ml dieser Lösung sowie 2 ml Standard-Hydrochlorthiazidlösung (0,1 mg/ml) werden in 50 ml-Meßkölbchen mit 0,5 ml 0,7%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt und im dicht verschlossenen Kolben 60 min in einem 100° C heißen Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen auf 25 °C gibt man 1 ml Natriumnitritlösung und 5 ml Salzsäure zu und arbeitet wie oben weiter. — Wenn der Gehalt an Hydrolyseprodukt weniger als 10% des Hydrochlorthiazids ausmacht, kann eine direkte Bestimmung des „Gesamt"-Hydrochlorthiazids auch dadurch vorgenommen werden, daß die Lichtabsorption der methanolischen oder wäßrigen Lösungen bei 271 nm, dem Absorptionsmaximum des Hydrochlorthiazids, gemessen wird. Das Absorptionsmaximum des 4-Amino-6-chlor-m-benzoldisulfonamids liegt dicht daneben. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 1—10 mg/l erfüllt.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **49**, 386—389 (1960). Res. Dep., Ciba Pharmac. Prod. Inc., Summit, N.J. (USA). H. Garschagen

Zur Analyse von Steroiden, Alkaloiden, Barbituraten und anderen Arzneimitteln benutzen A. L. Hayden und O. R. Sammul[1] die *Infrarotanalyse* mit Hilfe der Kaliumbromid-Scheiben-Technik. Die verschiedenen Handelspräparate von *Äthinyltestosteron, Hydrocortison, Phenobarbital* (auch in Gegenwart von Aminophyllin), *Acetophenetidin* und *Coffein* werden durch angegebene chromatographische Methoden von Beimengungen gereinigt. Diese Rückstände werden mit Kaliumbromid entweder im Mörser oder in einer Kugelmühle nach vorgeschriebener Zeit zerkleinert und gemischt. Aus dieser Mischung werden Scheibchen von 12,7 mm ⌀ und 0,57 mm Dicke gepreßt und 10—20 min unter Verschluß auf 105° C erhitzt. Diese durchsichtigen Plättchen dienen zur Infrarotspektrophotometrie, wobei man die Strahlen abwechselnd von beiden Seiten durchtreten läßt. Aus den abgebildeten Infrarotspektren erkennt man den für die betreffende Substanz günstigsten Messungsbereich, der dann zur quantitativen Bestimmung benutzt werden kann. Durch Vergleich mit Standardsubstanzen wird die ermittelte Menge berechnet. Die Bestimmung ist abhängig vom Zerkleinerungsgrad vor der Tablettierung, und es erwies sich meistens die Handzerkleinerung als geeigneter. Der Vergleich mit der UV-Spektrophotometrie und anderen Methoden ergab gute Übereinstimmung bis auf die Coffeinbestimmung, bei der größere Abweichungen auftraten, die mit leichten Verfärbungen bei der Trocknung erklärt werden. Mit der Methode lassen sich die Bestimmungen mit der Identifizierung vereinigen.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **49**, 489—496 (1960). Div. Pharmac. Chem. Food and Drug Administ., Washington 25, D.C. (USA). B. Rossmann

Sulfanilamide, Vitamine des B-Komplexes und Aminosäuren haben meist einen ziemlich hohen und oft ungenauen Schmelzpunkt, der zur Charakterisierung der Verbindungen nicht gut geeignet ist. K. Hozumi und N. Morita[1] schlagen vor, zur Identifizierung den Schmelzpunkt eines *eutektischen Gemisches mit Dicyandiamid* heranzuziehen. In einigen wenigen Fällen sind außerdem *Phenacetin, Benzanilid, Salophen* und *Phenolphthalein* geeignet. Die Daten für 15 Sulfanilamide, 6 B-Vitamine und 18 Aminosäuren sind in einer Tabelle wiedergegeben.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 407—409 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Pharmac., Univ. Kyoto (Japan). Margot Zimmermann

Eine spektrophotometrische Methode zum Nachweis von S-Alkyl-N-phenylthiuronium-Salzen der Pikrin-, Styphnin- und Pikrolon-Säure beschreiben J. Thomas und W. A. Baker[1]. Sie beruht darauf, daß nur das Anion bei der angewandten Wellenlänge absorbiert. Voraussetzung ist, daß die molare Zusammensetzung des Salzes bekannt ist. — *Arbeitsweise.* Man löst 1—4 mg des zu untersuchenden Salzes in 100 ml Äthanol und mißt die Extinktion in 1 cm-Küvetten bei 385 nm (Pikrat), 400 nm (Styphnat) oder 350 nm (Pikronolat). Der Prozentgehalt errechnet sich nach folgender Formel: $E \cdot m \cdot 100/\varepsilon \cdot c$. E = Extinktion, ε = molekularer Extinktionskoeffizient des Salzes (12,300 Pikrat, 16,950 Styphnat, 24,170 Pikronolat), c = Konzentration des Salzes in Gramm/Liter und m = Ionengewicht (228,1 Pikrat, 244 Styphnat, 263 Pikronolat). Untersucht werden 23 verschiedene S-Alkylderivate (Methyl bis Decyl und Isomere).

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **12**, 466—472 (1960). Dep. Pharm., Univ. Manchester (England). Ursula Baumann

Über das Austesten neuer Glucocorticoidpräparate mit dem NTP-Test berichten U. Laschet und W. Hohlweg[1]. Bei diesem biologischen NTP-Test (Produkt aus Nebennieren- und Thymusgewicht) sind sowohl die periphere Wirkung der Glucocorticoide, die sich durch Thymusinvolution dosisabhängig auswirkt, wie die

zentrale berücksichtigt. Letztere bedingt auch dosisabhängig über eine Hemmung der corticotropen Wirkung des Hypophysenvorderlappens eine Nebennierenrindenatrophie und damit eine Gewichtsabnahme der Nebennieren. Je Test benötigt man 10 männliche 3 Wochen alte Ratten, die in 3 aufeinanderfolgenden Tagen je ein Drittel der Dosis in 0,2 ml Flüssigkeit subcutan erhalten. Nach 24 Std werden die Tiere getötet. Einzelheiten sind beschrieben. Es wurden untersucht: *Prednison*, *Prednisolon*, *6α-Methylprednisolon*, *9α-Fluoro-16α-hydroxyprednisolon* und *9α-Fluoro-16α-methylprednisolon*. Die Ergebnisse weichen in einigen Fällen von denen der Literatur ab.

[1] Pharmazie **15**, 374—377 (1960). Inst. exp. Endokrinol., Charité Berlin.
E. Müller, Würzburg

Alkaloide. *Mit der Bestimmung von Sulfaten organischer Basen* durch Titration in wasserfreiem Medium befassen sich M. Rink, R. Lux und M. Riemhofer[1]. Sie stellen fest, daß bei Zusatz von Acetanhydrid zum Eisessig eine Verbesserung des Potentialsprunges eintritt. Als *Maßlösung* dient eine 0,1 m Perchlorsäurelösung, die wie folgt bereitet wird: 14,3 g (~ 9 ml) 70%ige Perchlorsäure werden unter Kühlung mit 200 ml wasserfreiem Eisessig versetzt und nach Zugabe von 31 g Acetanhydrid mit Eisessig auf 1 l aufgefüllt. Man läßt abkühlen, stellt genau auf die Marke ein und läßt 24 Std stehen. Man stellt die Maßlösung gegen Kaliumhydrogenphthalat ein. — Zur *Titration* wird die Probe (der Verbrauch an Maßlösung soll etwa 10 ml betragen) in 20 ml Eisessig, gegebenenfalls unter Erwärmen, gelöst, mit 2—3 Tr. Indicatorlösung (Brillantgrün, Malachitgrün, Fettblau B, α-Naphtholbenzein oder Kristallviolett) versetzt und mit Perchlorsäurelösung titriert. Zum Schluß muß sehr langsam und unter kräftigem Schütteln titriert werden. Auf diese Weise werden *Chinin*, *Chinidin*, *Spartein*, *Strychnin*, *Codein*, *Atropin*, *Papaverin* und *Veratrin* als Sulfate mit Erfolg titriert.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 1231—1234 (1960). Pharmaz. Inst., Univ. Bonn.
Margot Zimmermann

Eine fluorimetrische Chininbestimmung in Medikamenten entwickeln P.-H. Balatre und C. Lefèvre[1]. Die Proben, die etwa 4 μg Chinin in 2 ml enthalten sollen, werden mit einem Äther-Alkohol-Gemisch (1:1) auf 25 ml aufgefüllt und die Fluorescenz, die jetzt gleich 0 sein soll, gemessen. Dann setzt man der Lösung 6 Tr. 20%ige Schwefelsäure zu und mißt die Fluorescenz erneut. Die Differenz zur 1. Messung entspricht dem Gehalt an Chinin. Als Eichwert mißt man eine Lösung, die genau 5 μg Chinin enthält. Alle Reagentien müssen durch Vorbehandlung mit Aktivkohle fluorescenzfrei gemacht werden.

[1] Ann. pharmac. franç. **18**, 481—485 (1960). Lab. Pharm. Galénique Fac. Méd. Pharmac. Lille (Frankreich). Ursula Baumann

Zur Bestimmung von Natriumchlorid und Theophyllin nebeneinander als Verunreinigungen von Hydroxyäthyltheophyllin empfehlen C. Peciar und K. Linek[1] die potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung. Die Löslichkeit des Silbersalzes von Theophyllin ist stark p_H-abhängig, seine Löslichkeitsprodukte betragen bei p_H 11 $1{,}0 \cdot 10^{-12}$, bei p_H 9 $4{,}2 \cdot 10^{-12}$, bei p_H 7 $1{,}0 \cdot 10^{-10}$, bei p_H 6 $1{,}2 \cdot 10^{-9}$ und bei p_H 3 und niedrigeren Werten ist das Salz so weit löslich, daß bei der potentiometrischen Titration von Theophyllin mit Silbernitratlösung kein Potentialsprung mehr bemerkbar ist. Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid ($1{,}1 \cdot 10^{-10}$) ist dagegen praktisch p_H-unabhängig. Man kann also in saurer Lösung das Chlorid allein titrieren, anschließend alkalisch machen und das Theophyllin weiter titrieren. Dabei ist bemerkenswert, daß das in der Flüssigkeit befindliche AgCl zu niedrige Werte verursacht, wenn die Theophyllintitration bei p_H 7—7,5 vorgenommen wird, wo Silbertheophyllin und Silberchlorid nahezu die gleichen Löslichkeitsprodukte

besitzen. Um richtige Theophyllinwerte zu erhalten, muß man bei p_H 9—10 titrieren, wo sich die Löslichkeitsprodukte der beiden Silbersalze um etwa das 100fache unterscheiden. Die Ursache dieser Erscheinungen soll noch untersucht werden. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt für NaCl ± 0,2%, für Theophyllin ±0,5%. Die Bestimmung von 10 mg Theophyllin wird durch die 10fache Menge NaCl nicht beeinträchtigt, Hydroxyäthyltheophyllin stört auch in großem Überschuß nicht. — *Ausführung.* Man löst eine Menge Hydroxyäthyltheophyllin, die 10—100 mg Theophyllin enthält, bei 50—70° C in 20 ml Wasser, kühlt auf 20—25° C, gibt 2 ml 1 n Schwefelsäure zu und titriert mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung unter Verwendung von Silber-Kalomelelektroden bis zur maximalen Potentialänderung. Hierauf versetzt man mit 4 ml 2 n Na_2CO_3-Lösung und titriert das Theophyllin. Die Potentialeinstellungen erfolgen verhältnismäßig rasch, in der Nähe der Äquivalenzpunkte genügen Wartezeiten von $^1/_2$—1 min.

[1] Chem. Zvesti **14**, 425—433 (1960) [Slowakisch]. (Mit russ. u. dtsch. Zus.fass.) Chem. Inst., Akad. Wiss. Bratislava (ČSSR). A. Kurtenacker

Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung von Theophyllin neben Glucose und Natriumsalicylat in Injektionslösungen eignet sich nach Mitteilung von M. Popa und M. Sterescu[1] die absteigende Papierchromatographie im System Butanol-Wasser (30:15). Zur Identifizierung beobachtet man im UV-Licht, wobei Theophyllin als gelb fluorescierender Fleck in der Nähe der Startlinie erscheint (R_f 0,16), während der Natriumsalicylatfleck blau fluoresciert (R_f 0,60). Nach Besprühen mit einer wäßrigen 0,005%igen Lösung von Fluorescein erscheint der Theophyllinfleck schneeweiß auf gelb fluorescierendem Grund. Zur quantitativen Bestimmung kann man die Theophyllinflecken planimetrieren oder ausschneiden und wägen und mit Flecken von Theophyllinlösungen von bekanntem Gehalt vergleichen. Die Fleckenfläche ist der Konzentration proportional.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 420 (1960) [Rumänisch]. A. Kurtenacker

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Amphetamin, welches als *Verfälschungsmittel in Rauschgiften,* wie Heroin und Cocain vorkommen kann, empfiehlt C. Milos[1] folgende *Arbeitsweise:* Genau 0,1 g Probe werden in einem 100 ml-Meßkolben in 0,1 n Schwefelsäure gelöst und damit zur Marke aufgefüllt. Bei Anwesenheit von *Chinin* wird dieses auf Grund seiner Lichtabsorption bei 280 und 348 nm bestimmt. Bei Anwesenheit von nur wenig Lactose werden zur Amphetaminbestimmung in einem Destillationskolben 45 ml der Auffüllung mit Trinatriumphosphatlösung (25 g krist. Salz in 100 ml) bis zur alkalischen Reaktion (Phenolphthalein) versetzt und 25 ml abdestilliert. Nach Zugabe von 0,06 ml konz. Schwefelsäure und gründlichem Mischen photometriert man bei 257 nm. $A_{257} \cdot 85{,}7$ = mg Amphetaminhydrochlorid. — Wenn mehr als 30 mg Amphetamin in 100 ml der Originallösung vorhanden sind, werden insgesamt 50 ml überdestilliert (Wasser zugeben), und das Destillat wird nach Zugabe von 0,12 ml konz. Schwefelsäure auf 50 ml aufgefüllt. — Bei Gegenwart von größeren Mengen Lactose werden 50 ml der Ausgangslösung in einem Scheidetrichter mit 10%iger Natronlauge lackmusalkalisch gestellt und 4mal mit je 20, 10, 10 und 5 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit 5 ml Wasser gewaschen und danach 2mal mit je 20 ml 0,1 n Schwefelsäure geschüttelt. Die wäßrige Phase wird in einem Destillierkolben mit 5 ml 0,1 n Schwefelsäure versetzt, dann mit Trinatriumphosphatlösung gegen Phenolphthalein alkalisch gestellt und wie oben destilliert.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 229—233 (1960). Alcohol and Tobacco Tax Lab., Internal Revenue Service, New York, N.Y. (USA). H. Garschagen